

Photoelektrische Untersuchungen
der Adsorption und Koadsorption von Sauerstoff
und Ethylen an Silberfilmen

von
Ernst Schmiedl
aus
Kemnath

Diss Erlangen
1903

1983 № 344



Photoelektrische Untersuchungen
der Adsorption und Koadsorption von Sauerstoff
und Ethylen an Silberfilmen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Ernst Schmiedl

aus

Kemnath

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Juli 1983

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. P. Wißmann

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1980 bis Mai 1983 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein ständiges Interesse an ihrem Fortgang und seine wertvollen Ratschläge bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

Mein Dank gilt besonders auch dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für sein fachliches Interesse an diesen Untersuchungen und seine wohlwollende Förderung.

Allen Mitarbeitern des Instituts und vor allem den Institutswerkstätten danke ich für die tatkräftige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Literaturverzeichnis	1
1.	Einleitung	11
2.	Apparativer Aufbau	13
2.1.	Ultrahochvakuumapparatur	13
2.2.	Meßzellen	13
2.2.1.	Meßzelle mit Glasträger	13
2.2.2.	Kugelförmige Meßzelle	16
2.2.3.	Meßzelle mit Goldträger	18
2.3.	Widerstandsmessung und photoelektrische Meßeinrichtung	20
2.4.	Herstellung der Gaszugabeampullen	22
3.	Versuchsdurchführung	25
3.1.	Ultrahochvakuum	25
3.2.	Herstellung der Metallfilme	25
3.3.	Schichtdickenbestimmung	27
3.4.	Gaszugabe und Gasanalyse	28
3.5.	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	30
3.6.	Austrittspotentialbestimmung	32
4.	Austrittspotential reiner Metalle und Änderung durch Gasadsorption	37
4.1.	Definitionen und theoretische Betrachtung	37
4.2.	Austrittspotentialänderung durch Adsorption	41
4.3.	Meßmethoden	43
4.3.1.	Allgemeines	43
4.3.2.	Theorie von Fowler	44
5.	Meßergebnisse und Diskussion	46
5.1.	Reine Silberfilme	46
5.1.1.	Widerstandsverhalten	46
5.1.2.	Austrittspotential unbelegter Silberfilme	49
5.1.3.	Struktur der Silberfilme	52
5.1.3.1.	Röntgenbeugung	52
5.1.3.2.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	56
5.2.	Wechselwirkung der Silberfilme mit Sauer- stoff	67

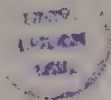
5.2.1.	Meßergebnisse der Adsorption bei 298 K und 77 K	67
5.2.2.	Diskussion des Widerstandsverhaltens	71
5.2.3.	Diskussion der Austrittspotentialänderung	77
5.2.3.1.	Abhängigkeit von Schichtdicke und Aus- trittspotential der reinen Filme	77
5.2.3.2.	Literaturvergleich	79
5.2.3.3.	Unterschiedliches Adsorptionsverhalten bei 77 K und 298 K	81
5.2.3.4.	Untersuchung der Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials	92
5.3.	Wechselwirkung der Silberfilme mit Ethylen	102
5.3.1.	Adsorption von Ethylen bei 77 K	102
5.3.2.	Adsorption von Ethylen bei 298 K	108
5.3.3.	Literaturvergleich	108
5.4.	Vergleichende Diskussion der beiden Adsorptionssysteme	112
5.4.1.	Vorzeichen der Austrittspotentialänderung	112
5.4.2.	Komplexchemische Verbindungen	115
5.4.3.	Quantenmechanisches Modell	116
5.4.4.	Belegungsabhängigkeit der Mengenkonstante	119
5.5.	Wechselwirkung von Ethylen mit sauerstoff- vorbelegten Silberfilmen	119
5.5.1.	Untersuchungen bei 77 K	119
5.5.2.	Untersuchungen bei 298 K	122
5.5.3.	Untersuchungen bei höherer Temperatur	130
5.5.4.	Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Ethylenoxidation	131
5.6.	Untersuchungen an Goldfilmen	133
5.6.1.	Reine Goldfilme	133
5.6.2.	Adsorption von Sauerstoff und Ethylen	134
6.	Zusammenfassung	

Literaturverzeichnis

- /1/ W. M. H. Sachtler, Catalysis Rev. Sci. Eng. 4 (1970) 27.
- /2/ P. A. Kilty und W. M. H. Sachtler, Catalysis Rev. Sci. Eng. 10 (1974) 1.
- /3/ X. E. Verykios, F. P. Stein und R. W. Coughlin, Catalysis Rev. Sci. Eng. 22 (1980) 197.
- /4/ W. M. H. Sachtler, C. Backx und R. A. van Santen, Catalysis Rev. Sci. Eng. 23 (1981) 127.
- /5/ M. A. Barteau und R. J. Madix, in: The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis (D. A. King und D. P. Woodruff, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1982, S. 95.
- /6/ E. G. Schlosser, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- /7/ E. L. Force und A. T. Bell, J. Catalysis 38 (1975) 440; 44 (1976) 175.
- /8/ J. C. Wu und P. Harriott, J. Catalysis 39 (1975) 395.
- /9/ W. Herzog, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 216.
- /10/ L. Imre, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 220.
- /11/ N. Giordano, J. C. J. Bart und R. Maggiore, Z. Phys. Chem. N. F. 127 (1981) 109.
- /12/ M. Akimoto, K. Ichikawa und E. Echigoya, J. Catalysis 76 (1982) 333.
- /13/ G. Wedler, Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths, London 1976.
- /14/ H. A. Engelhardt und D. Menzel, Surface Sci. 57 (1976) 591.
- /15/ G. Rovida, F. Pratesi und E. Ferroni, Appl. Surface Sci. 5 (1980) 121.
- /16/ C. Backx, C. P. M. de Groot und P. Biloen, Appl. Surface Sci. 6 (1980) 256.
- /17/ C. Backx, C. P. M. de Groot und P. Biloen, in: Proc. 4th Intern. Conf. Solid Surfaces and 3rd Europ. Conf. Surface Sci., Cannes 1980, S. 248.
- /18/ S. R. Kelemen und T. E. Fischer, Surface Sci. 102 (1981) 45.

- /19/ T. E. Felter, W. H. Weinberg, P. A. Zhdan und G. K. Boreskov, Surface Sci. 97 (1980) L 313.
- /20/ R. W. Joyner und M. W. Roberts, Chem. Phys. Letters 60 (1979) 459.
- /21/ I. E. Wachs und S. R. Kelemen, in: Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo 1980, S. 682.
- /22/ K. C. Prince und A. M. Bradshaw, Surface Sci. 126 (1983) 49.
- /23/ J. Eickmans, A. Goldmann und A. Otto, Surface Sci. 127 (1983) 153.
- /24/ H. Albers, W. J. J. van der Wal und G. A. Bootsma, Surface Sci. 68 (1977) 47.
- /25/ H. Albers, W. J. J. van der Wal, O. L. J. Gijzeman und G. A. Bootsma, Surface Sci. 77 (1978) 1.
- /26/ M. A. Barteau und R. J. Madix, Surface Sci. 97 (1980) 101.
- /27/ I. G. Murgulescu und M. I. Vass, Rev. Roumaine Chim. 13 (1968) 1521.
- /28/ C. S. Alexander, R. R. Ford und J. Pritchard, in: Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis, Moscow 1968, S. 83.
- /29/ G. Wedler, F. J. Bröcker, H. G. Kock, C. Wölfling, in: Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Proc. Intern. Symposium, Clausthal-Göttingen 1965, S. 566.
- /30/ D. Dajal, P. Rudolf und P. Wißmann, Thin Solid Films 79 (1981) 193.
- /31/ P. Wißmann und H. Zitzmann, Vakuumtechnik 31 (1982) 195.
- /32/ S. K. Sharma und J. Spitz, Thin Solid Films 56 (1979) L17.
- /33/ M. Watanabe und P. Wißmann, Surface Sci. eingereicht.
- /34/ E. Wittmann, Dissertation, Universität Erlangen, in Vorbereitung.
- /35/ E. Schmiedl, P. Wißmann und E. Wittmann, Surface Sci. eingereicht.
- /36/ D. Dajal, Dissertation, Universität Erlangen (1976).
- /37/ E. Schmiedl, Diplomarbeit, Universität Erlangen (1980).

- /38/ U. Merkt, S. Ritz und P. Wißmann, Vakuumtechnik 27 (1978) 197.
- /39/ G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- /40/ R. Suhrmann und G. Wedler, Z. angew. Physik, 14 (1962) 70.
- /41/ R. Haul, D. Hoge, G. Neubauer und U. Zeeck, Surface Sci. 122 (1982) L622.
- /42/ D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin 1970, S. 914.
- /43/ M. Wutz, H. Adam und W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Vieweg, Braunschweig 1982, S. 394.
- /44/ Selected Mass Spectral Data, American Petroleum Institute, Research Project 44, New York 1962.
- /45/ M. Brenk, Diplomarbeit, Universität Erlangen (1978).
- /46/ E. Kramp, Dissertation, TU Hannover (1966).
- /47/ Handbook of Chemistry and Physics, (R. C. Weast Hrsg.) 60. Aufl., CRC-Press, Cleveland 1980, S. E-276.
- /48/ H. Simon und R. Suhrmann, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1958.
- /49/ C. Wölfling, Dissertation, TU Hannover (1967).
- /50/ H. Kock, Dissertation, TU Hannover (1967).
- /51/ J. Hölzl und F. K. Schulte, in: Solid Surface Physics, Springer Tracts in modern Physics Vol. 85, Springer-Verlag, Berlin 1979, S. 1.
- /52/ N. D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B 3 (1971) 1215.
- /53/ N. D. Lang, in: Solid State Physics Vol. 28 (H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Hrsg.) Academic Press, New York 1973, S. 225.
- /54/ J. R. Smith, in: Interactions on Metal Surfaces, Topics in Applied Physics Vol. 4 (R. Gomer, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 5.
- /55/ H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4729.
- /56/ J. Topping, Proc. Roy. Soc. London A 114 (1927) 67.
- /57/ C. D. Schmidt und R. Gomer, J. Chem. Phys. 45 (1966) 1605.
- /58/ J. R. MacDonald und C. A. Barlow, J. Chem. Phys. 39 (1963) 412.



- /59/ J. R. MacDonald und C. A. Barlow, J. Chem. Phys. 44 (1966) 202.
- /60/ J. R. MacDonald und C. A. Barlow, Surface Sci. 4 (1966) 381.
- /61/ J. M. Heras, L. Viscido und V. Amorebieta, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 1035.
- /62/ J. M. Heras und E. V. Albano, Appl. Surface Sci. 7 (1981) 332.
- /63/ J. M. Heras und L. Viscido, Appl. Surface Sci. 4 (1981) 238.
- /64/ J. M. Heras und E. V. Albano, Z. Phys. Chem. N. F. 126 (1981) 57.
- /65/ E. V. Albano, Appl. Surface Sci. 14 (1982) 183.
- /66/ D. F. Klemperer, in: Chemisorption and Reactions on Metallic Films (J. R. Anderson, Hrsg.), Vol. 1, Academic Press, London 1971, S. 96.
- /67/ P. M. Gundry und F. C. Tompkins, in: Experimental Methods in Catalytic Research (R. B. Anderson, Hrsg.) Academic Press, New York 1968.
- /68/ G. Ertl und J. Küppers, Low Energy Elektrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 115.
- /69/ J. C. Rivière, in: Solid State Surface Science Vol. 1 (M. Green, Hrsg.), M. Dekker, New York 1969, S.179.
- /70/ R. H. Fowler, Phys. Rev. 38 (1931) 45.
- /71/ G. Wedler, C. Wölfling und P. Wißmann, Surface Sci. 24 (1971) 302.
- /72/ R. Suhrmann und W. Berndt, Z. Physik 115 (1940) 17.
- /73/ P. Wißmann, in: Springer Tracts in Modern Physics Vol. 77, Springer-Verlag, Berlin 1975.
- /74/ P. Rudolf, Dissertation, Universität Erlangen (1976).
- /75/ H. U. Finzel und P. Wißmann, Thin Solid Films, eingereicht.
- /76/ R. Suhrmann und G. Wedler, Z. Angew. Physik 14 (1962) 70.
- /77/ I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2798.
- /78/ R. van Hardeveld und A. van Montfoort, Surface Sci. 4 (1966) 396.

- /79/ Y. Takasu und A. M. Bradshaw, in: Chemical Physics of Solids and their Surfaces, The Chemical Society, London 1978, S. 59.
- /80/ H. Wagner, in: Solid Surface Physics, Springer Tracts of modern Physics, Vol. 85, Springer Verlag, Berlin 1979, S. 151.
- /81/ R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60 (1941) 661.
- /82/ R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler, Z. Phys. Chem. N. F. 29 (1961) 305.
- /83/ K. Albien, Dissertation, TU Hannover (1963).
- /84/ B. E. Nieuwenhuys, R. Bouwman und W. M. H. Sachtler, Thin Solid Films 21 (1974) 51.
- /85/ D. E. Eastman, Phys. Rev. B 2 (1970) 1.
- /86/ B. J. Hopkins und J. C. Rivière, Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 941.
- /87/ P. A. Anderson, Phys. Rev. 59 (1941) 1034.
- /88/ A. W. Dweydari und C. H. B. Mee, Phys. Stat. Sol. A 27 (1975) 223.
- /89/ L. L. Blackmer und H. F. Farnsworth, Phys. Rev. 77 (1950) 826.
- /90/ S. C. Barnes und K. E. Singer, J. Phys. E 10 (1977) 737.
- /91/ H. E. Farnsworth und R. P. Winch, Phys. Rev. 58 (1940) 812.
- /92/ E. N. Clarke und H. E. Farnsworth, Phys. Rev. 85 (1952) 484.
- /93/ A. W. Dweydari und C. H. B. Mee, Phys. Stat. Sol. A 17 (1973) 247.
- /94/ H. Hoffmann, in: Advances in Solid State Physics, (P. Grosse Hrsg.), Vieweg, Braunschweig 1982, S. 255.
- /95/ K. L. Chopra und S. K. Bahl, J. Appl. Phys. 38 (1967) 3607.
- /96/ W. Fischer und P. Wißmann, Z. Naturforsch. A 31 (1976) 190.
- /97/ K. Häupl, Diplomarbeit, Universität Erlangen (1982).
- /98/ H. Zitzmann, Dissertation, Universität Erlangen (1980).
- /99/ F. R. L. Schoening, J. N. van Nickerk und R. A. W. Haul, Proc. Phys. Soc. B 65 (1952) 528.

- /100/ M. von Heimendahl, Einführung in die Elektronenmikroskopie, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1970.
- /101/ J. V. Sanders, in: Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Vol. 1, (J. R. Anderson, Hrsg.), Academic Press, London 1971, S. 1.
- /102/ J. A. Venables und G. A. Price, in: Epitaxial Growth, (J. W. Matthews, Hrsg.), Academic Press, London 1978, S. 426.
- /103/ J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, London 1975, S. 217.
- /104/ ASTM-Kartei, Ag: 4-783.
- /105/ C. N. Berglund und W. E. Spicer, Phys. Rev. A 136 (1964) 1044.
- /106/ K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, Mc.Graw Hill, New York 1969, S. 369.
- /107/ G. Bliznakow und D. Lazarow, Z. Phys. Chem. 223 (1963) 33.
- /108/ I. G. Murgulescu und N. I. Ionescu, Rev. Roumaine Chim. 11 (1966) 1267.
- /109/ I. G. Murgulescu und N. I. Ionescu, Rev. Roumaine Chim. 12 (1967) 1395.
- /110/ I. G. Murgulescu und N. I. Ionescu, Rev. Roumaine Chim. 11 (1966) 1035.
- /111/ N. I. Ionescu, Rev. Roumaine Chim. 14 (1969) 869.
- /112/ I. G. Murgulescu und N. I. Ionescu, Thin Solid Films 7 (1971) 355.
- /113/ J. Müller, Surface Sci. 42 (1974) 525.
- /114/ R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler, Z. Phys. Chem. N. F. 30 (1961) 1.
- /115/ R. Suhrmann, D. Kern und G. Wedler, Z. Phys. Chem. N. F. 36 (1963) 165.
- /116/ H. A. Engelhardt, Dissertation, TU München (1975).
- /117/ G. Rovida und F. Pratesi, Surface Sci. 52 (1975) 542.
- /118/ L. M. Buchmann, Dissertation, TU Berlin (1979).
- /119/ G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta und E. Ferroni, Surface Sci. 43 (1974) 230.
- /120/ J. T. Kummer, J. Phys. Chem. 63 (1959) 460.

- /121/ I. Lilov, G. Bliznakow und L. Syrnev, Kinet. Catal. 10 (1969) 930.
- /122/ P. A. Kilty, N. C. Rol und W. M. H. Sachtler, in: Proc. 5th Intern. Cong. Catalysis, Palm Beach 1972, (J. W. Hightower, Hrsg.) North Holland, Amsterdam 1973, S. 929.
- /123/ W. W. Smeltzer, E. L. Tolleton und A. Cambron, Can. J. Chem. 34 (1956) 1064.
- /124/ A. W. Czanderna, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2765.
- /125/ A. W. Czanderna, S. C. Chen und J. R. Biegen, J. Catalysis 33 (1974) 163.
- /126/ A. W. Czanderna, J. Phys. Chem. 70 (1966) 2120.
- /127/ A. W. Czanderna, O. Frank und W. A. Schmidt, Surface Sci. 38 (1973) 129.
- /128/ V. E. Ostrovskii und M. I. Temkin, Kinet. Catal. 7 (1966) 466.
- /129/ M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen und W. M. H. Sachtler, Surface Sci. 33 (1972) 625.
- /130/ R. B. Clarkson und A. Cirillo, J. Catalysis 33 (1974) 392.
- /131/ D. Hermerschmidt und R. Haul, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 739.
- /132/ D. Hermerschmidt, Dissertation, Universität Hannover (1979).
- /133/ R. Haul und W. Littmann, in: Proc. 7th Intern. Vacuum Cong. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces, Vienna 1977, S. 827.
- /134/ D. Hoge, Diplomarbeit, Universität Hannover (1981).
- /135/ D. Fischer, Dissertation, Universität Hannover (1982).
- /136/ A. M. Bradshaw, H. A. Engelhardt und D. Menzel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1972) 500.
- /137/ W. Heiland, F. Iberle, E. Taglauer und D. Menzel, Surface Sci. 53 (1975) 383.
- /138/ M. Bowker, M. A. Barteau und R. J. Madix, Surface Sci. 92 (1980) 528.
- /139/ C. Backx, C. P. M. de Groot und P. Biloen, Surface Sci. 104 (1981) 300.
- /140/ P. G. Hall und D. A. King, Surface Sci. 36 (1973) 810.

- /141/ E. Fromm, H. Duppel und U. Bander, Thin Solid Films 33 (1976) 323.
- /142/ E. Fromm, O. Mayer und W. J. Nickerson, Vakuumtechnik 25 (1976) 163.
- /143/ E. Fromm, Vakuumtechnik 25 (1976) 168.
- /144/ E. Fromm und O. Mayer, Surface Sci. 74 (1978) 259.
- /145/ M. E. van der Hoff und G. C. Benson, Can. J. Phys. 31 (1953) 1087.
- /146/ U. Hoffmann und H. Hofmann, Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 126.
- /147/ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 48.
- /148/ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, Teil 1, Berlin 1971, S. 401.
- /149/ G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 524.
- /150/ R. F. Steiger, J. M. Morabito, G. A. Somorjai und R. H. Müller, Surface Sci. 14 (1969) 279.
- /151/ A. E. Marcinkowsky und J. M. Berty, J. Catalysis 29 (1973) 494.
- /152/ J. E. Demuth, Surface Sci. 84 (1979) 315.
- /153/ M. Brenk, Dissertation, Universität Erlangen (1982).
- /154/ I. Pockrand, Surface Sci. 126 (1983) 192.
- /155/ W. L. Jorgensen und L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New York 1973.
- /156/ A. M. Bradshaw, D. Menzel und M. Steinkilberg, Farad. Discuss. Chem. Soc. 58 (1974) 46.
- /157/ W. E. Spicer, in: Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, (Abeles, Hrsg.), Amsterdam 1966, S. 296.
- /158/ P. Hollins und J. Pritchard, Surface Sci. 89 (1979) 486.
- /159/ A. M. Bradshaw und J. Pritchard, Proc. Roy. Soc. London A 316 (1970) 169.
- /160/ B. E. Nieuwenhuys, Surface Sci. 105 (1981) 505.
- /161/ loc. cit. /147/, S.773.
- /162/ C. D. M. Beverwijk, G. J. M. van der Kerk, A. J. Leusirik und J. G. Noltes, Organometal. Chem. Rev. A 5 (1970) 215.

- /163/ D. A. Duddell, in: Spectroscopy und Structure of Molecular Complexes (J. Yarwood, Hrsg.), Plenum Press, London 1973, S. 387.
- /164/ D. B. Powell, J. G. V. Scott und N. Sheppard, Spectrochim. Acta 28 A (1972) 327.
- /165/ S. Winstein und H. J. Lukas, J. Amer. Chem. Soc. 60 (1938) 836.
- /166/ M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. (1951) C 71.
- /167/ G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell und K. Wade, Einführung in die metallorganische Chemie, F. Enke Verlag Stuttgart 1972, S. 169.
- /168/ L. Vaska, Acc.Chem. Res. 9 (1976) 175.
- /169/ loc. cit. /147/, S. 673.
- /170/ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1982, S. 154.
- /171/ S. Sakaki, K. Horiund und A. Ohyoski, Inorg. Chem. 17 (1978) 3183.
- /172/ R. W. Gurney, Phys. Rev. 47 (1935) 479.
- /173/ J. R. Schrieffer, J. Vacuum Sci. Technol. 9 (1972) 561.
- /174/ L. Schmidt und R. Gomer, J. Chem. Phys. 42 (1965) 3573.
- /175/ J. W. Gadzuk, in: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces (G. A. Somorjai, Hrsg.), Wiley, New York 1969, S. 431.
- /176/ loc. cit. /47/, S. E-68.
- /177/ V. K. Medvedev und A. I. Yakivchuk, Sov. Phys. Sol. State 17 (1975) 7.
- /178/ D. L. Fehrs und R. E. Shickney, Surface Sci. 24 (1971) 309.
- /179/ loc. cit. /47/, S. E-67.
- /180/ P. Lange, D. Grider, H. Neff, J. K. Sass und R. Unwin, Surface Sci. 118 (1982) L 257.
- /181/ R. Suhrmann, J. M. Heras, L. V. Heras und G. Wedler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68 (1964) 511.
- /182/ C. Backx und C. P. M. Groot, Surface Sci. 115 (1982) 382.
- /183/ C. A. Papageorgopoulos und J. M. Chen, Surface Sci. 39 (1973) 313.

- /184/ E. V. Albano, Appl. Surface Sci. 14 (1982) 183.
- /185/ M. F. Ebel und A. Wagendristel, in: Proc. 7th Intern. Vacuum Cong. (Vienna, 1977), S. 2149.
- /186/ M. A. Barteau und R. J. Madix, Surface Sci. 103 (1981) L 171.
- /187/ C. Backx, J. Moolhysen, P. Gernen und R. A. van Santen, J. Catalysis 72 (1981) 364.
- /188/ J. W. Woodward, R. G. Lindgren und W. H. Corcoran, J. Catalysis 25 (1972) 292.
- /189/ E. E. Huber, Appl. Phys. Letters 8 (1966) 169.
- /190/ W. M. H. Sachtler, G. J. Dorgelo und A. A. Holscher, Surface Sci. 5 (1966) 221.
- /191/ A. A. Holscher, Surface Sci. 4 (1966) 89.
- /192/ H. C. Potter und J. M. Blakcley, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 635.
- /193/ D. D. Eley und P. B. Moore, Surface Sci. 76 (1978) L 599.
- /194/ M. E. Schrader, Surface Sci. 78 (1978) L 227.
- /195/ T. Fukushima, S. Galvagno und G. Pavrano, J. Catalysis 57 (1979) 177.
- /196/ P. Légavé, L. Hilaire, M. Sotto und G. Maire, Surface Sci. 91 (1980) 175.
- /197/ P. C. Richardson und D. R. Rossington, J. Catalysis 20 (1970) 420.

1. Einleitung

Die Adsorption von Sauerstoff und Ethylen an Silberoberflächen stellt einen Primärschritt der heterogen katalysierten Ethylenoxidation dar. Obwohl Silberkatalysatoren bereits seit 1938 bei der Ethylenoxid-Synthese verwendet werden, konnte bis heute der Ablauf der Reaktion nicht vollständig geklärt werden /1 - 5/.

Da als Reaktionsprodukte der beiden Gase am Silber auch Wasser und Kohlendioxid auftreten, steht die Selektivität der Reaktion im Vordergrund des Interesses und damit die Eigenschaften der Oberfläche, die die Richtung der Parallelreaktionen bestimmen /6/.

Eine Vielzahl von Untersuchungen hat sich mit diesen Fragen beschäftigt, die einmal an Trägerkatalysatoren /7 - 12/ durchgeführt wurden, zum anderen, besonders in den letzten Jahren, an wohldefinierten, hochreinen Oberflächen im Ultrahochvakuum. Dabei wurden an Einkristallen alle modernen Untersuchungsmethoden /13/, die zur Aufklärung der Vorgänge an Oberflächen zur Verfügung stehen, angewendet, u. a. die Beugung langsamer Elektronen und die Auger-Spektroskopie /14,15/, Elektronenverlustspektroskopie /16,17/, Photoelektronenspektroskopie /18 - 23/, Ellipsometrie /24, 25/ und temperaturprogrammierte Desorption /17,26/.

Relativ wenige Untersuchungen liegen vor, die sich mit der Adsorption von Sauerstoff und Ethylen an Silberfilmen /27,28/ beschäftigen, obwohl sich diese relativ leicht im Ultrahochvakuum mit unbelegter Oberfläche herstellen lassen und gewissermaßen eine Brücke zwischen den technischen Trägerkatalysatoren und den Einkristallen schlagen. Sie besitzen eine bei Einhaltung entsprechender Herstellungsparameter reproduzierbare Struktur, eine große Oberfläche für eventuell ablaufende Reaktionen und sollten bei Anwendung geeigneter Meßmethoden, z. B. der Infrarot-Spektroskopie oder Ellipsometrie, auch bei höheren Temperaturen und

Drücken als Adsorbens verwendbar sein. Über die Struktur der Silberfilme sind gerade in neuerer Zeit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden /29 - 32/. Es zeigte sich, daß diese Filme besonders stark zur Koagulation neigen.

In dieser Arbeit sollen zum einen die Eigenschaften der unbelegten, auf Glas aufgedampften Silberfilme studiert werden, dann die Adsorption der reinen Gase und schließlich die Wechselwirkung von Ethylen mit Silberfilmen, die mit Sauerstoff vorbelegt waren. Es wird auf photoelektrischem Wege das Austrittspotential bestimmt und die elektrische Leitfähigkeit der Silberfilme gemessen, um Aussagen über die Art der adsorbierten Spezies zu gewinnen. Bei der Diskussion werden auch Ergebnisse berücksichtigt, die in parallel durchgeführten Arbeiten mit Hilfe der Ellipsometrie gewonnen werden /33 - 35/.

Weiterhin sollten unter vergleichbaren Bedingungen hergestellte Goldfilme in die Untersuchung einbezogen werden, von denen bekannt ist, daß sich Filmstruktur und Gitterkonstante nur geringfügig vom Silber unterscheiden, wohl aber die elektronische Struktur, was sich in einer deutlich reduzierten Aktivität für die Ethylenoxidation äußert.

2. Apparativer Aufbau

2.1. Ultrahochvakuumapparatur

Die Untersuchungen sind in einer kombinierten Metall-Glas-Apparatur durchgeführt worden, die mit ähnlichem Aufbau bereits in früheren Arbeiten /36,37/ verwendet wurde.

Das Blockdiagramm der Apparatur zeigt die Abb. 1. Sie ist aus Vorvakuumteil, mit zwei Adsorptionspumpen, und Hochvakuumteil, abgetrennt durch ein kupfergedichtetes Eckventil, aufgebaut. Über einen Metall-Glas-Übergang schließt sich der Glasteil an, durch ein Kugelschliffventil kann er bei den Adsorptionsuntersuchungen abgesperrt werden. Er besteht aus Meßzelle und Ampullenrechen, über den die Gaszugaben aus einzelnen Ampullen mit Zertrümmerungsventilen erfolgen.

Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums (UHV) dient eine Ionengetterpumpe (Varian, 60 l/s). Die Gesamtdruckmessung erfolgt im Vorvakuumteil mit einem Thermotron, im UHV-Teil mit einem Ionisationsmanometer (Leybold, IM 411), die Partialdruckmessung mit dem Massenspektrometer (Topatron B, Leybold).

Die Apparatur ist, den Vorvakuumteil ausgenommen, bis 550 K ausheizbar und es kann damit ein Enddruck besser $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erzielt werden.

2.2. Meßzellen

Die Untersuchungen sind, je nach Anforderungen, mit vier verschiedenen Meßzellen durchgeführt worden.

2.2.1. Meßzelle mit Glasträger (Meßzelle I)

Kernstück dieser bereits in früheren Arbeiten /36 - 38/ beschriebenen Meßzelle (Abb. 2) ist ein aus Wolfram-Ein-

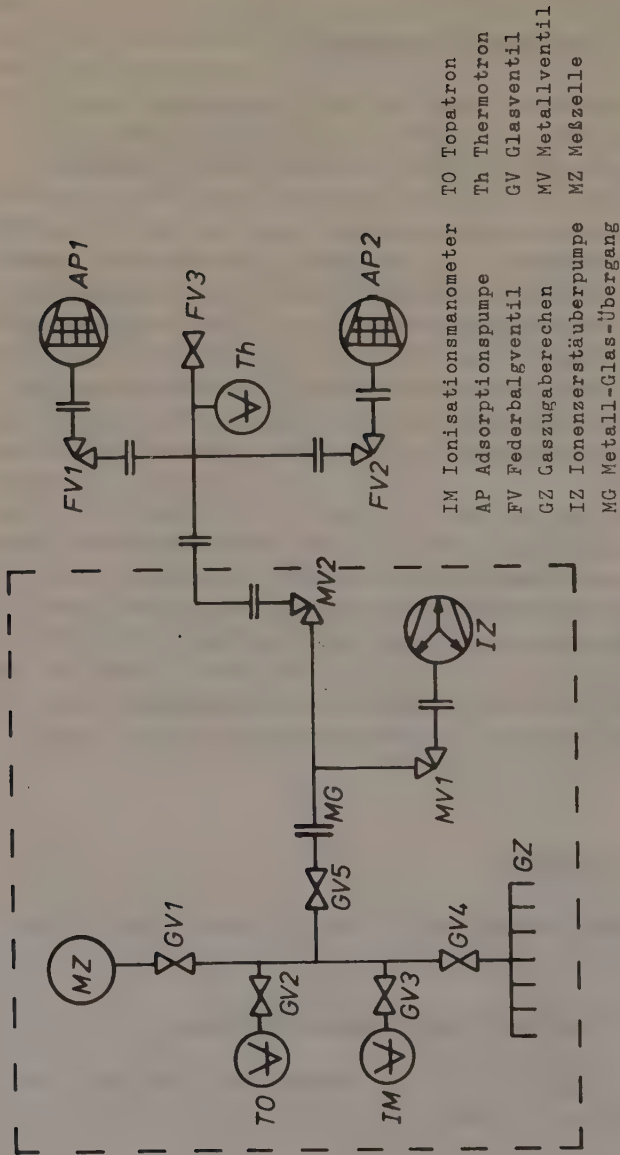
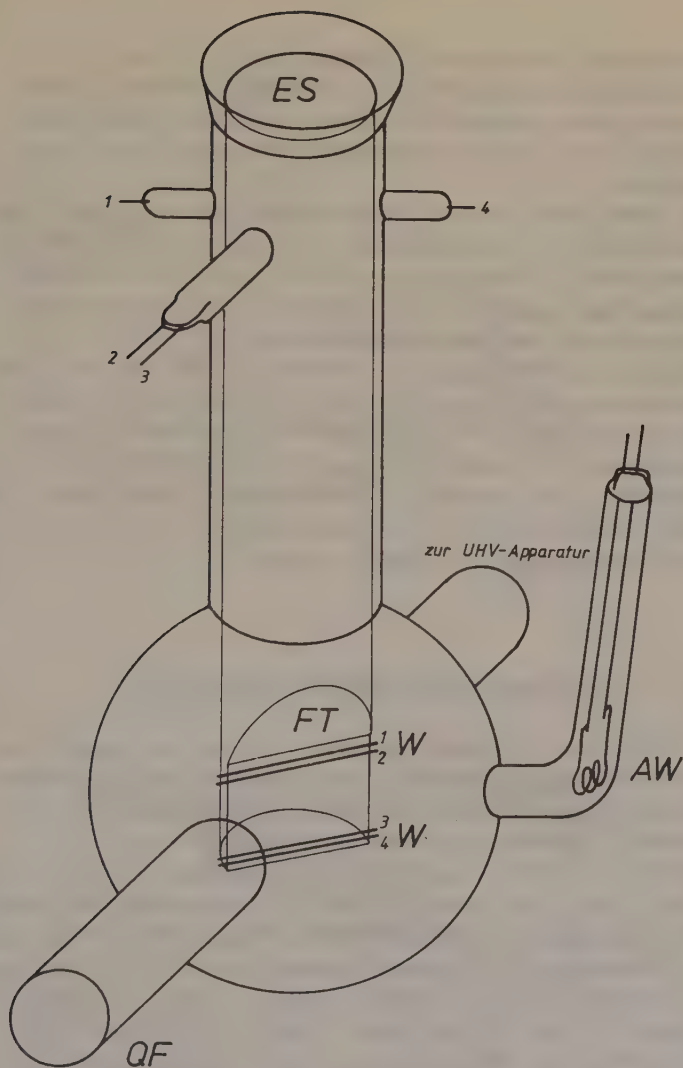


Abb. 1 Blockdiagramm der Ultrahochvakuumapparatur



ES Einfüllstutzen

FT Filmträger

AW Aufdampfwendel

W Wolframkontakte

QF Quarzfenster

Abb. 2 Meßzelle mit Glasträger

schmelzglas gefertigter Filmträger mit vier eingeschmolzenen Wolframstiften zur Filmkontaktierung. Er ist optisch plan geschliffen und läßt sich über einen Glasstutzen, der z.B. mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird, abkühlen.

Das Licht trifft durch ein Quarzglasfenster, das mit Übergangsgläsern an die aus Duran 50 gefertigte Meßzelle angesetzt ist, in einem Winkel von 40° auf den Filmträger. Die Aufdampfquelle sitzt in einem seitlich angesetzten Glasrohr mit zwei Wolframdurchführungen.

Vorteil dieser Meßzelle mit Glasträger sind der sehr genau bestimmbare Geometriefaktor für die Widerstandsmessung und der definierte Einfallswinkel des Lichtes. Dem steht allerdings ein relativ niedriger Photoelektronenstrom gegenüber. Für die meisten Untersuchungen wurde daher eine bei früheren photoelektrischen Messungen übliche kugelförmige Meßzelle /13,39,40/ verwendet.

2.2.2. Kugelförmige Meßzelle (Meßzelle II, III)

Die gemessenen Photoströme sind nun wegen der durch Mehrfachreflexion verstärkten Lichtabsorption um eine Zehnerpotenz größer als mit Meßzelle I. Außerdem kann mit diesen Meßzellen die Belegung absolut angegeben werden.

In Abb. 3 ist die Meßzelle in zwei Seitenansichten dargestellt. Das Licht trifft durch ein Quarzglasfenster, mit Übergangsgläsern an einen Tubus angeschmolzen, in die kugelförmige Zelle mit einem Volumen von 1000 cm^3 . Seitliche Anschlüsse führen zur Pumpe und tragen einen zweipoligen Steher für die Aufdampfwendel, die im Zentrum der Kugel angeordnet ist. Eine Gasbrause dient zur gleichmäßigen Verteilung der zugegebenen Gase bei Adsorptionsuntersuchungen. Die Widerstandsmessung und die Kontaktierung bei der photoelektrischen Messung erfolgt durch zwei gegenüberliegende, angedrückte Platinringfolien (Durchmesser 16 mm), zu denen jeweils zwei Zuleitungen führen. Die Meßzelle

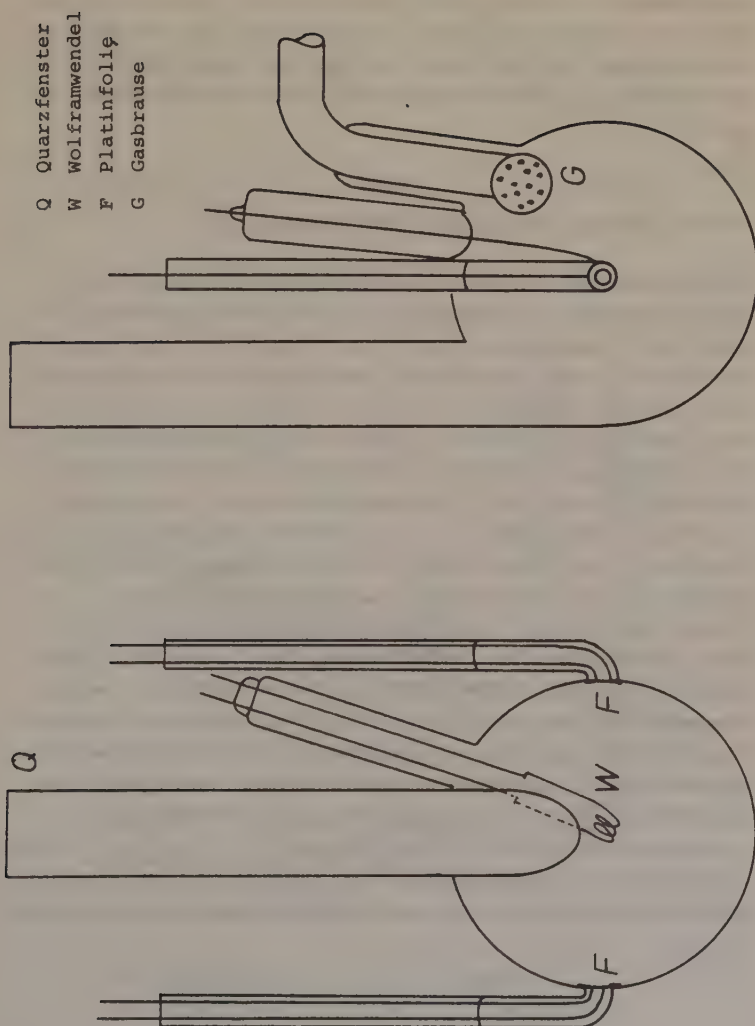


Abb. 3 Kugelförmige Meßzelle

läßt sich vollständig in ein Dewargefäß eintauchen, das bei Tieftemperaturmessungen mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist.

Die Meßzelle III wurde als Ersatz für die Meßzelle II gebaut, bei der sich im Laufe der Messungen die Platinringfolien gelöst hatten. Beide Zellen unterscheiden sich nur unwesentlich in Fläche und Geometriefaktor (vgl. Tab. 1).

2.2.3. Meßzelle mit Goldträger (Meßzelle IV)

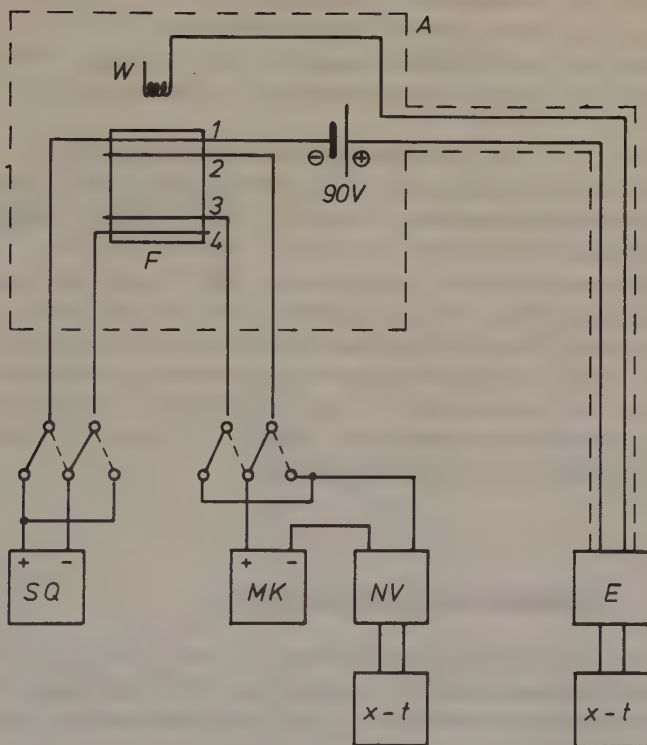
Da es bezüglich der Ethylen-Sauerstoff-Wechselwirkung interessant war, die Messungen auch auf Temperaturen bis etwa 500 K auszudehnen /41/, die Silberfilme aber bereits ab etwa 320 K auf Glasträgern dazu neigen aufzureißen und zu koagulieren /29,36/, sollte ein Träger Verwendung finden, der auch bei höheren Temperaturen die Austrittspotentialbestimmung ermöglicht. Dazu wurde in ersten Voruntersuchungen die in Abb. 4 dargestellte Meßzelle verwendet. Der Film wird von der in einer seitlich angebrachten Glas- kugel, mit einer als Blende wirkenden Öffnung, befindlichen Wendel auf ein 0,5 mm dickes Goldblech aufgedampft. Dieses ist an zwei 1 mm dicken Platindrähten befestigt, die gleichzeitig die Kontaktierung des Films ermöglichen. Sie sind an zwei Wolframstifte eines vierpoligen Stehers angepunktet, der auch ein Pt-Pt/Rh-Thermoelement aufnimmt. Ein Wolframsteher mit angepunktetem Platindraht dient als Anode bei der photoelektrischen Messung. Damit durch den Silberfilm, der in der Abschirmung der Aufdampfquelle niedergeschlagen ist, keine Störungen des Photostroms durch Aufladungen erfolgen, wurde hier zusätzlich eine Platin- ringfolie angebracht, die auf Abschirmungspotential gelegt wird.

2.3. Widerstandsmessung und photoelektrische Meßeinrichtung

In der Abb. 5 ist das Schaltbild zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und zur Messung des Photoelektronenstroms dargestellt. Die Widerstandsmessung erfolgt dabei mit einer Kompensationsschaltung. Bei der Meßzelle I wird dabei über Steher 1 und 4 ein konstanter Strom ($100\text{ }\mu\text{A}$) durch den Film geschickt (Stromgeber Fa. Burster, Digistant $1\text{ }\mu\text{A} - 100\text{ mA}$) und über Kontakte 2 und 3 die Spannung kompensiert (Mikromat, Fa. Burster). Als Anzeigegerät dient ein Nullvoltmeter (Fa. Keithley) mit Schreiberausgang, so daß zeitliche Widerstandsänderungen direkt mit einem x-t-Schreiber aufgezeichnet werden können. Um Thermospannungen auszuschalten, lassen sich Strom und Spannung mit einem thermokraftfreien Schalter umpolen.

Bei Meßzelle II und III wurde jeweils eine Zuleitung der beiden Platinringfolien mit der Stromquelle verbunden und über die zwei anderen die am Film abfallende Spannung wie bei Meßzelle I kompensiert. Dadurch müssen die Zuleitungswiderstände (bei den Silberfilmen von gleicher Größenordnung wie der Filmwiderstand) nicht berücksichtigt werden. Durch die Kompensationsschaltung können zwar Zuleitungswiderstände, nicht aber die Übergangswiderstände, die am Kontakt Film-Platinringfolie oder Film-Wolframstift auftreten, ausgeschaltet werden.

Die zur Messung des Photoelektronenstroms verwendete Anordnung ist ebenfalls in Abb. 5 eingezeichnet. Dazu wird der Film über eine Zuleitung mit dem negativen Pol einer 90 V -Batterie verbunden. Die Strommessung zwischen Film und der als Anode dienenden Aufdampfwendel erfolgt mit einem Elektrometerverstärker (Keithley Digital Elektrometer 616), ein angeschlossener x-t-Schreiber (Kipp Zonen) registriert zeitliche Änderungen, z.B. bei Gaszugaben. Da die gemessenen Photoströme im Bereich 10^{-12} bis 10^{-14} A liegen ist es notwendig, sowohl Meßzelle als auch Vergleichszelle durch einen Metallkasten abzuschirmen,



SQ	Stromquelle	E	Elektrometer
MK	Mikromat	F	Filmträger
NV	Nullvoltmeter	W	Wolframwendel
x-t	Schreiber	A	Abschirmung

Abb. 5 Elektrische Schaltung

außerdem wurden kurze, festverlegte Triaxialkabel verwendet. Die beschriebene Schaltung erlaubt es, gleichzeitig Widerstand und Photoelektronenstrom und ihre zeitlichen Veränderungen zu messen, was vor allem beim Studium der Kinetik der Adsorption von Interesse ist.

In Abb. 6 ist der Strahlengang der photoelektrischen Meßeinrichtung dargestellt. Die UV-Strahlung eines Quecksilber-Hochdruckbrenners (Typ St 75, Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH) wird über zwei Hohlspiegel auf den Eintrittsspalt eines Monochromators (Fa. Leiss) mit Suprasil-Prisma fokussiert und spektral zerlegt. Das Licht unterschiedlicher Wellenlänge gelangt vom Austrittsspalt über einen, in zwei Stellungen arretierbaren Umlenkspiegel in die Vergleichszelle oder die Meßzelle. Die Justierung der optischen Anordnung erfolgt mit Hilfe der intensiven grünen Linie des Hg-Spektrums.

2.4. Herstellung der Zugabeampullen

Die bei den Experimenten verwendeten Gase wurden an separaten UHV-Pumpständen in Glasampullen ($V=20 \text{ cm}^3$) abgefüllt und konnten nach Ansetzen an den Ampullenrechen mit einem Zertrümmerungsventil (beglaster Eisenstößel) in die Apparatur geleitet werden.

Sauerstoff wurde in einem auf 10^{-10} mbar evakuierten Quecksilber-UHV-Pumpstand durch Erhitzen von Bariumperoxid auf 700 K hergestellt.

Das verwendete Ethylen wurde aus Stahlflaschen (Fa. Messer-Griesheim, 99.95 % Reinheit) an einem neu aufgebauten UHV-Pumpstand (Abb. 7) zunächst in 1 l-Rundkolben mit einem Druck von 40 mbar abgefüllt und dann an einem UHV-Pumpstand über ein Feindosierventil auf Ampullen verteilt. Die Druckmessung erfolgte dabei mit einem McLeod-Manometer. Um ein Kondensieren des Ethylens zu verhindern, wurden die Kühlfallen mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf 195 K ein-

- L Quecksilberlampe
- S Hohlspiegel
- M Monochromator
- US Umlenkspiegel
- P Photoverschluß
- B Blende
- VZ Vergleichszelle
- MZ Meßzelle

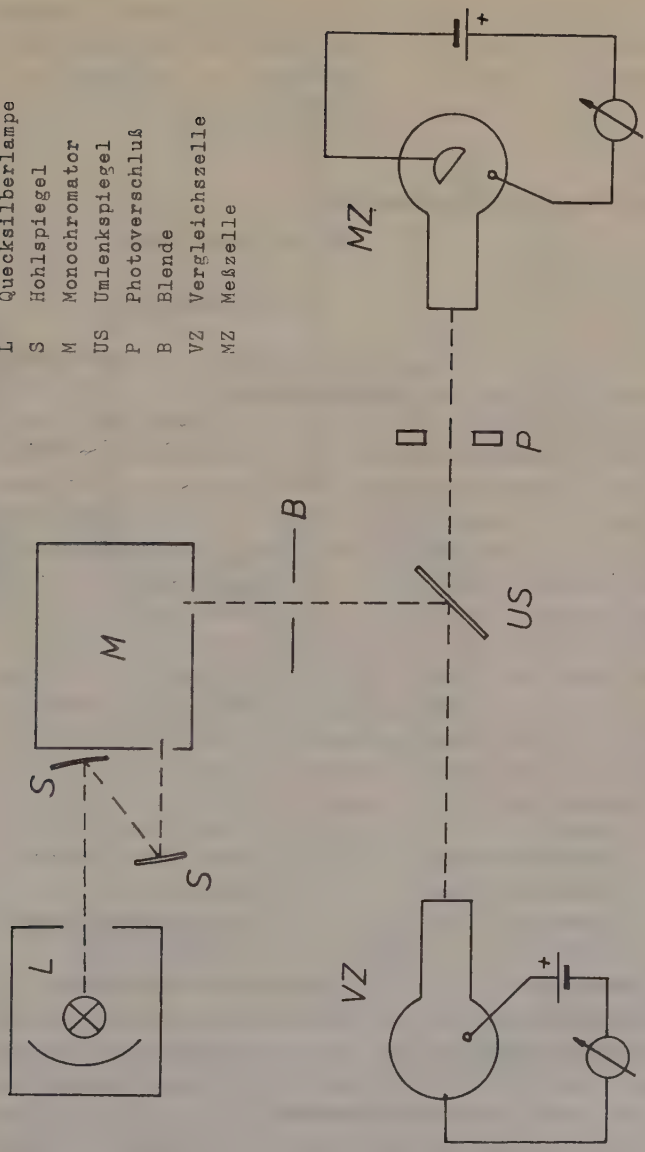
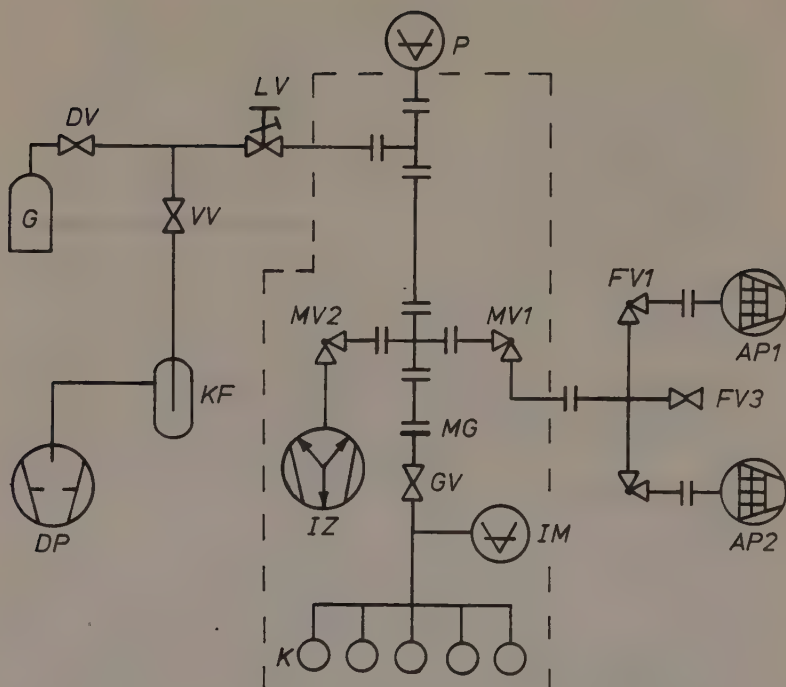


Abb. 6 Strahlengang (schematisch)



G	Gasbombe	P	Pirani-Manometer
DV	Druckminderventil	MG	Metall-Glas-Übergang
DP	Drehschieberpumpe	GV	Glasventil
LV	Leckventil	IM	Ionisationsmanometer
VV	Ventil, Viton gedichtet	FV	Federbalgventil
KF	Kühlfalle	AP	Adsorptionspumpe
MV	Metallventil	K	Glaskolben
IZ	Ionenzerstäuberpumpe		

Abb. 7 Abfüllpumpstand

gekühlt (Dampfdruck des Ethylens bei 77 K: $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, bei 195 K: 3,5 bar /42/). Der Druck in den Ampullen lag für beide Gase im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-1}$ mbar.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Ultrahochvakuum

Mit den beiden Adsorptionspumpen wird ein Vorvakuum von 10^{-3} mbar erreicht. Bei diesem Druck kann die Ionengetterpumpe nach Schließen des Metallventils MV2 zugeschaltet werden. Dann wird die UHV-Apparatur mehrmals einige Stunden bei 550. K ausgeheizt. Nach jedem Ausheizvorgang werden Ionisationsmanometer und Topatron längere Zeit ausgeheizt, die Aufdampfwendel bei Temperaturen etwas unterhalb der Abdampftemperatur geglüht. Es läßt sich damit ein Enddruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen. Abb. 8 zeigt Restgasspektren, die mit dem Topatron-Massenspektrometer aufgenommen wurden. Sie beziehen sich auf eine erst einmal ausgeheizte Apparatur im heißen (Abb. 8a) und kalten (Abb. 8b) Zustand. Man erkennt im Spektrum hauptsächlich die Massen 2 (Wasserstoff), 4 (Helium), 16 (Methan, Sauerstoff), 18 (Wasser), 28 (Stickstoff, Kohlenmonoxid) und 44 (Kohlendioxid).

3.2. Herstellung der Metallfilme

Zunächst wird in einem an die Apparatur angesetzten Rundkolben mit zweipoligem Steher eine aus 0,3 mm starkem Wolframdraht gebogene Wendel mit drei Windungen mehrfach bei Stromstärken bis 10 A im UHV geglüht. Dann werden mehrere kleine, aus spektralreinem Silberdraht (Fa. MRC, München) gebogene Drahtbügel auf die Wendel gesetzt, bei etwa 2,8 A im UHV zu einer Kugel geschmolzen und ein

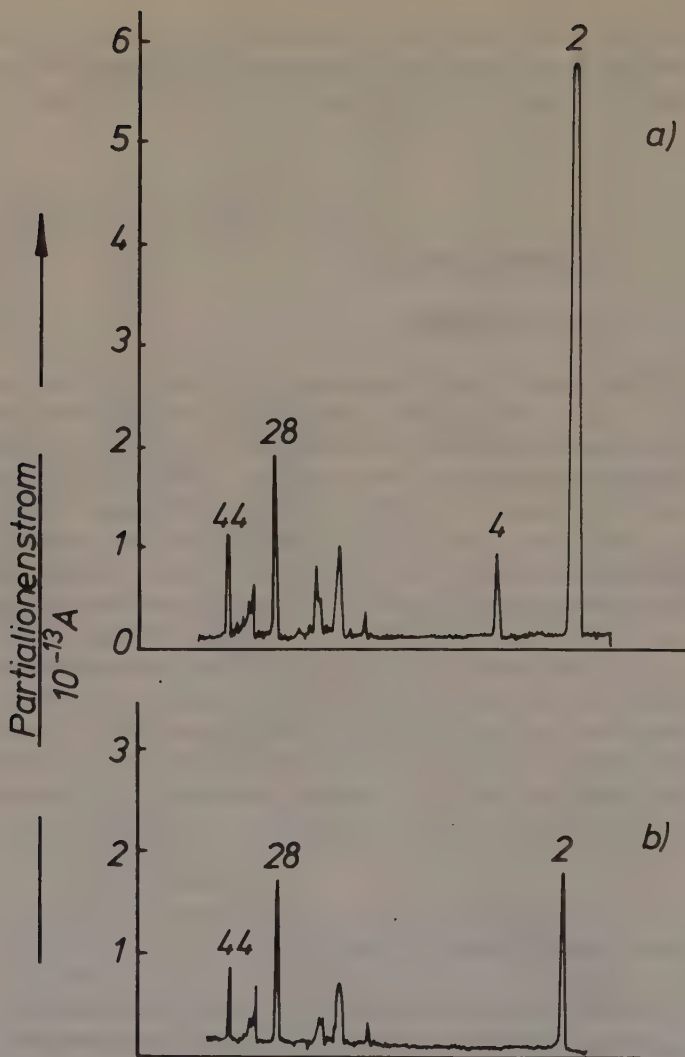


Abb. 8 Restgasspektren: $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ (heißer Metallteil) (a); $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ (b).

Vorfilm abgedampft. Die Wolframwendel mit Silberkugel wird anschließend in die Meßzelle eingesetzt.

Bei einem Druck kleiner $1 \cdot 10^{-9}$ mbar wird der Metallfilm mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 nm/min aufgedampft, verfolgt wird der Verlauf des Aufdampfvorganges über die Widerstandsmessung.

Die Herstellung der Goldfilme verläuft in gleicher Weise. Alle Filme wurden bei Raumtemperatur aufgedampft, es erfolgte wegen der leichten Koagulation der Silber- und Goldfilme keine Temperung bei höherer Temperatur.

3.3. Schichtdickenbestimmung

Nach der Messung wurden die aufgedampften Filme abgelöst (Silberfilme mit HNO_3 , Goldfilme mit HNO_3/HCl) und die Masse nach geeigneter Verdünnung mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie[†] quantitativ bestimmt. Die Filmdicke d errechnet sich nach

$$(1) \quad d = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

wobei m die Masse, ρ die Dichte des kompakten Materials und A die Filmfläche bedeutet. Die Schichtdicke läßt sich auf diesem Wege auf etwa 5 % genau ermitteln. Es handelt sich hierbei allerdings um eine effektive Schichtdicke gemittelt über die gesamte Filmfläche, da wegen Unsicherheiten in der Zentrierung der Aufdampfwendel der Film an verschiedenen Stellen unterschiedlich dick aufdampfen kann.

[†]Dankenswerterweise durchgeführt von Frau Dipl.Chem. C. Eberle, Institut für Technische Chemie II.

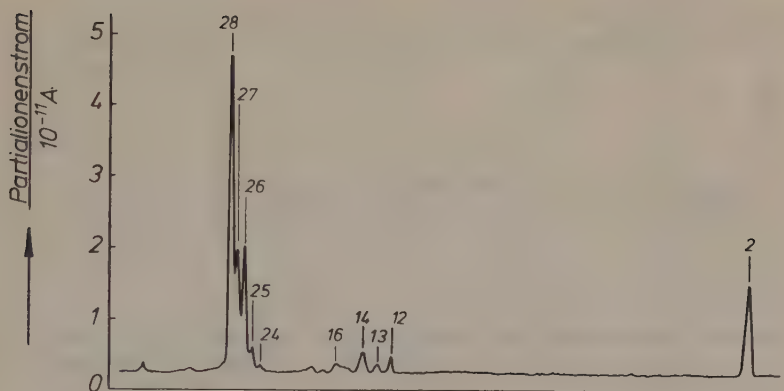
Dem Institut für Werkstoffwissenschaften III sei an dieser Stelle für die Bereitstellung der Hohlkathodenlampen gedankt.

3.4. Gaszugabe und Gasanalyse

Nach Schließen des Kugelschliffventils zum Metallteil erfolgen die Gaszugaben, wie bereits beschrieben, durch Öffnen der einzelnen Ampullen mit dem Zertrümmerungsventil. Aus dem bekannten Gasdruck in den Ampullen läßt sich nach der idealen Gasgleichung die Zahl der zugegebenen Moleküle berechnen. Unter Berücksichtigung des Gesamtdrucks im Glas- teil nach der Adsorption und der Filmfläche kann in der kugelförmigen Meßzelle dann die pro cm^2 Filmfläche adsorbierte Teilchenzahl angegeben werden.

Bei der Gesamt- und Partialdruckmessung stellt die Zersetzung der Gase, besonders des Ethylens, an den glühenden Kathoden ein großes Problem dar. Daher wurden während der Adsorptionsuntersuchungen Ionisationsmanometer und Topatron-Massenspektrometer durch Kugelschliffventile abgetrennt und nur kurzzeitig zur Messung geöffnet. Außerdem wurden die Meßgeräte mit den kleinsten Emissionsströmen betrieben. Das verwendete Partialdruckmeßgerät (Topatron B) ist ein nach dem Prinzip eines Linearbeschleunigers arbeitendes Hochfrequenz-Resonanzspektrometer /43/.

In der Abb. 9 ist ein damit erhaltenes Massenspektrum des Ethylens abgebildet, zusammen mit Fraktionierungsschema und Vergleich mit Literaturdaten /44,45/. Die für das Ethylen charakteristischen Massen 26 und 27 eignen sich gut für seinen Nachweis. Um die Lebensdauer des Ethylens in der Apparatur zu prüfen, wurde nach einer Ethylenzugabe der interessante Massenbereich fortlaufend registriert und in der Abb. 10 die Massen 26 und 28 als Funktion der Zeit aufgenommen. Es zeigt sich an der Abnahme der Masse 26, daß das Ethylen innerhalb weniger Minuten an der Kathode des Topatrons zersetzt wird. Der fast konstante Wert für die Masse 28 weist wohl auf das Zersetzungsprodukt Ethan hin. Aus den genannten Gründen mußte bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens eine Partialdruckmessung unterbleiben, um die störende Bildung von Zersetzungsprodukten zu verhindern. Die Analyse der Gasphase erfolgte erst am Ende der Messung.



Fraktionierungsschema: Ethylen

Masse	eigene Messung	/44/	/45/
2	29	4,1	20
12	5,5	2,1	5
13	2,3	3,5	2
14	6,5	6,3	5
15	1,1	0,6	-
16	2,4	-	1
24	1,7	3,7	0,3
25	7,9	11,7	8
26	39	62,3	40
27	39	64,8	42
28	100	100	100
29	2	2,2	-

Abb. 9 Massenspektrum des Ethylens

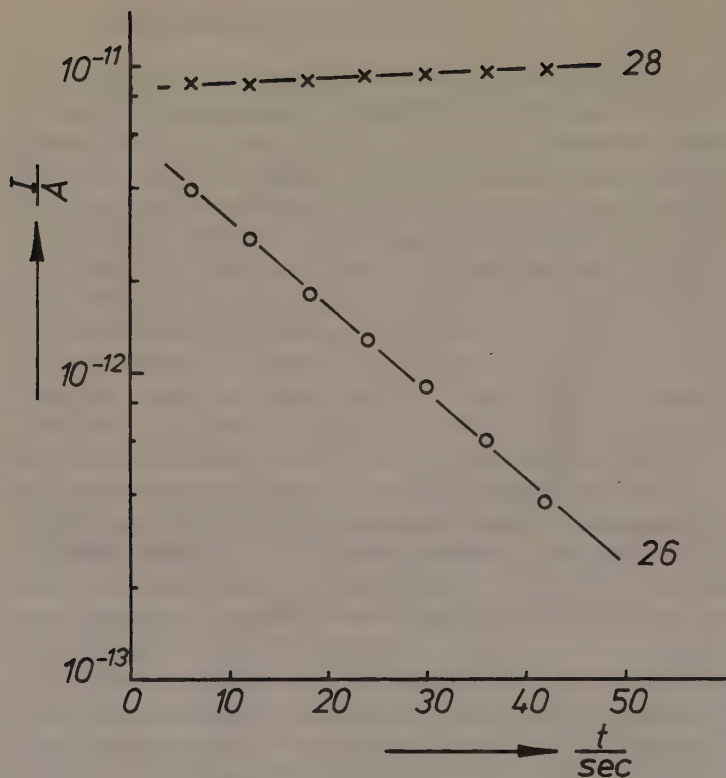


Abb. 10 Zerfall des Ethylens am Topatron

3.5. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Mit der in Abschnitt 2.3. beschriebenen Kompensations-schaltung läßt sich der Widerstand des reinen Films und die Widerstandsänderung bei Adsorption sehr genau bestimmen. Bei tiefer Temperatur mußte bei jeder Widerstandsmessung der Strom mehrmals umgepolt werden, um eine Verfälschung durch Thermospannungen zu vermeiden. Die zur Berechnung des spezifischen Widerstandes notwendigen Meßzellendaten

sind in Tab. 1 zusammengestellt. Meßzelle IV wurde mit aufgenommen, obwohl wegen des Goldsubstrats keine Widerstandsmessung möglich ist.

Der spezifische Widerstand ρ läßt sich aus dem gemessenen Widerstand R und der analytisch ermittelten Schichtdicke d gemäß

$$(2) \quad \rho = \frac{R \cdot d}{F}$$

ausrechnen. Der Geometriefaktor F ergibt sich dabei für den Träger der Meßzelle I zu

$$(3) \quad F = \frac{l}{b}$$

wenn l die Länge und b die Breite des Filmträgers bedeuten. Für die kugelförmigen Meßzellen (II, III) gilt /29,46/

$$(4) \quad F = \frac{2,303}{\pi} \log \tan \frac{\omega}{2}$$

wobei für ω der halbe Öffnungswinkel der Platinringfolien einzusetzen ist.

Meßzelle	Substrat	Fläche A/cm ²	Geometrie- faktor F	Temperatur- bereich T/K
I	Glasträger	17	0,58	77 - 500
II	Kugelzelle	484	0,91	77 - 500
III	Kugelzelle	493	0,86	77 - 500
IV	Goldblech	14	-	298 - 500

Tab. 1 Meßzellendaten

3.6. Austrittspotentialbestimmung

Zur Bestimmung des Austrittspotentials wird Licht unterschiedlicher Wellenlänge eingestrahlt und der Strom der emittierten Elektronen gemessen. Daher ist eine Eichung des Monochromators notwendig. Mit der Vergleichszelle wird zunächst das Spektrum des Hg-Brenners in Abhängigkeit von der Skaleneinteilung der Monochromatortrommel aufgenommen (Abb. 11) und den einzelnen Linien aus Literaturdaten /47,48/ jeweils eine bestimmte Wellenlänge zugewiesen. Damit kann dann eine, wie in Abb. 12 gezeigt, eindeutige Zuordnung von Wellenlänge und Monochromatorskalenteilen getroffen werden. Zur Überprüfung muß diese Eichung von Zeit zu Zeit wiederholt werden.

Um aus dem gemessenen Photoelektronenstrom der Meßzelle die zur Auswertung nach der Theorie von Fowler notwendige, pro eingestrahlttem Lichtquant emittierte Zahl von Photoelektronen berechnen zu können, muß die spektrale Empfindlichkeit der Vergleichszelle bekannt sein. Die verwendete Vergleichszelle wurde daher mehrmals gegen zwei in früheren Arbeiten benutzte Photozellen /49,50/ geeicht. Aus dem Vergleich mit den beiden Zellen wurde die in Abb. 13 gezeichnete Eichkurve erhalten. Sie stellt den Zusammenhang zwischen der Energie der eingestrahltten Photonen und der Wurzel der Quantenausbeute I dar. Man erkennt eine gewisse Streuung der Meßwerte, die die Genauigkeit der angegebenen Mengenkonstanten auf etwa 10 % begrenzt. Das Austrittspotential selbst ist dagegen von der Streuung der Eichkurve weitgehend unabhängig und kann auf 1 % genau angegeben werden. In Tab. 2 sind die einzelnen Wellenlängen und die entsprechenden Werte der Vergleichszelle zusammengestellt. Es gilt für die eingezeichnete Eichkurve (Abb. 13) die Geradengleichung

$$(5) \quad \sqrt{I_{VZ}} = \left[69,33 \frac{h\nu}{\text{eV}} - 271,9 \right] \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{Elektronen}}{\text{Lichtquant}} \right)^{1/2}$$

Bei der Messung werden für die verschiedenen Wellenlängen zunächst der Photoelektronenstrom der Vergleichszelle

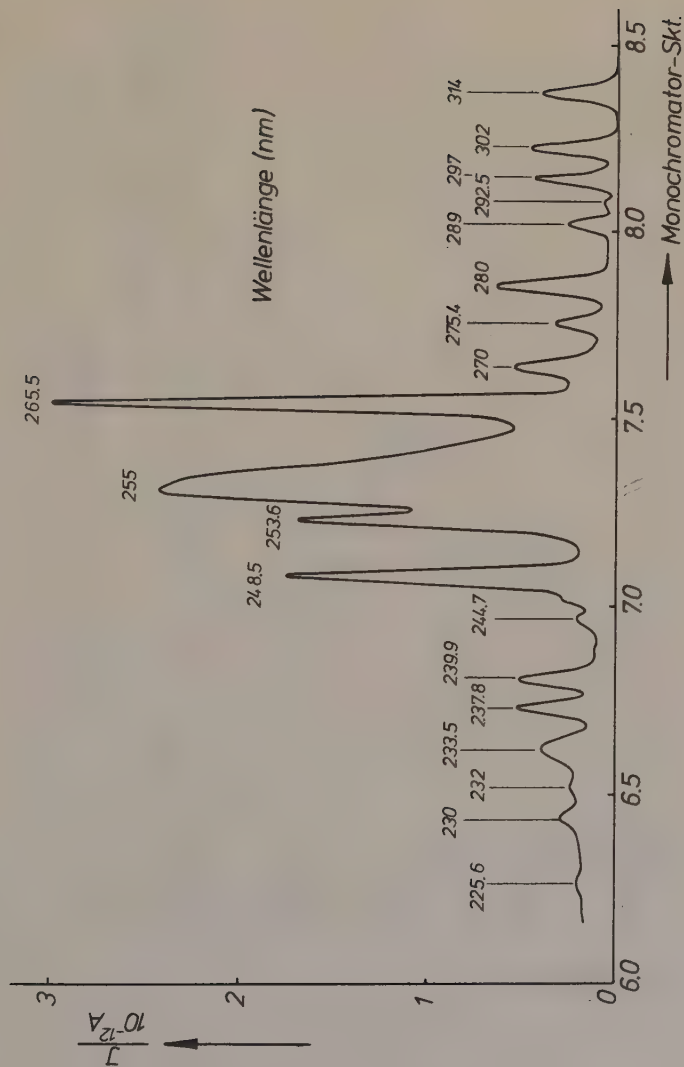


Abb. 11 Spektrum der Quecksilberlampe

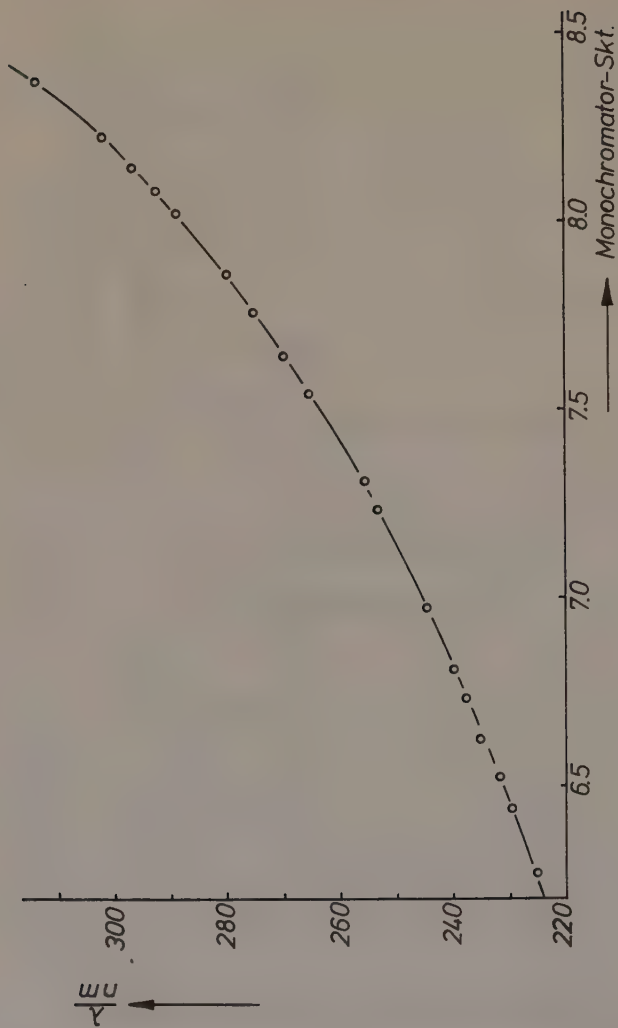


Abb. 12 Monochromatoreichung

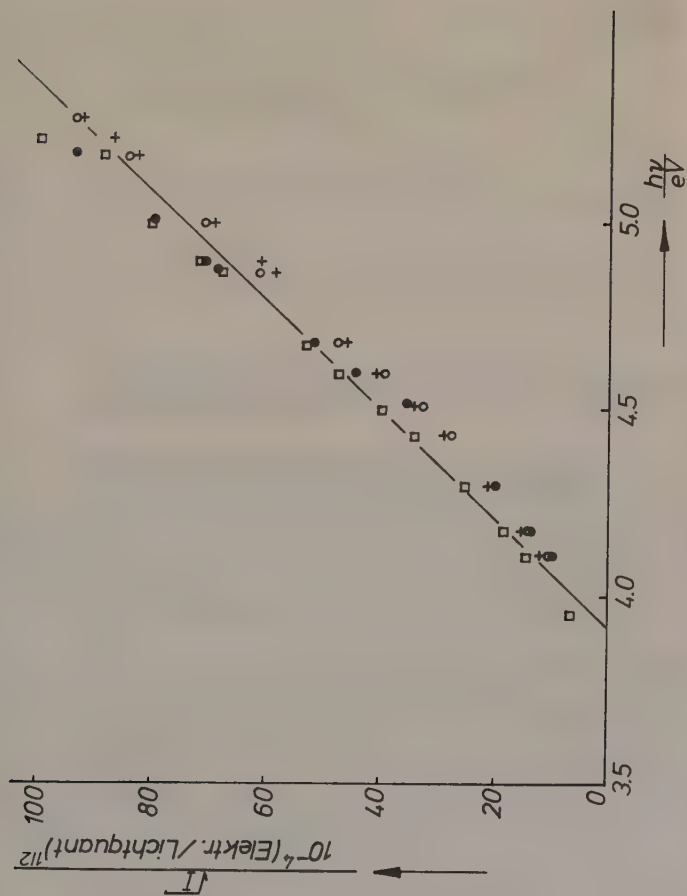


Abb. 13 Eichkurve der Vergleichszelle

Skt Monochromator	λ/nm	$h\nu/\text{eV}$	$J_{VZ}/10^{-14}\text{A}$	$\sqrt{I_{VZ}/10^{-4}}$ Elekt. Lichtqu. $1/2$
6.44	230	5.395	29.0	102.13
6.625	235.5	5.268	40.0	93.33
6.73	237.8	5.217	53.0	89.79
6.805	239.9	5.171	51.0	86.60
7.08	248.5	4.992	176.0	74.19
7.23	253.6	4.892	170.0	67.26
7.31	255	4.865	244.0	65.39
7.54	265.5	4.673	300.0	52.07
7.64	270	4.595	55.0	46.67
7.755	275.4	4.505	34.0	40.43
7.855	280	4.431	65.5	35.30
8.02	289	4.293	27.0	25.73
8.14	297	4.177	44.5	17.69
8.22	302	4.108	46.5	12.90
8.37	314	3.951	41.0	2.02

Tab.2 Wellenlängenabhängigkeit des Photoelektronenstroms der Vergleichszelle

J_{VZ} und der Meßzelle J_{MZ} ermittelt. Die Quantenausbeute der Meßzelle I_{MZ} ergibt sich dann nach

$$(6) \quad I_{MZ} = I_{VZ} \frac{J_{MZ}}{J_{VZ}}$$

oder für die Auswertung nach der vereinfachten Fowler-theorie (Abschnitt 4.3.2.)

$$(7) \quad \sqrt{I_{MZ}} = \sqrt{I_{VZ}} \sqrt{\frac{J_{MZ}}{J_{VZ}}}$$

$\sqrt{I_{VZ}}$ wird aus der Eichkurve entnommen.

4. Austrittspotential reiner Metalle und Änderung durch Gasadsorption

4.1. Definitionen und theoretische Betrachtung

Das Austrittspotential ϕ ist eine fundamentale Eigenschaft reiner und belegter Metalloberflächen, definiert als die minimale Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen.

In einem einfachen Potentialtopfmodell läßt es sich als Potentialdifferenz zwischen der Fermienergie ϵ_F , das entspricht dem elektrochemischen Potential μ der Elektronen, und dem Vakuumniveau ϕ_V darstellen. ϕ_V wird in einem hinreichend großen Abstand von der Oberfläche (etwa 10^{-4} cm) gemessen, damit die Bildkräfte vernachlässigbar sind. Damit ergibt sich das Austrittspotential ϕ zu

$$(8) \quad \phi = \phi_V - \mu$$

Wird für das elektrostatische Potential im Inneren des Metalls eine Energie ϕ_b eingeführt, so läßt sich das Austrittspotential in einen Volumenanteil $-\bar{\mu}$ und einen

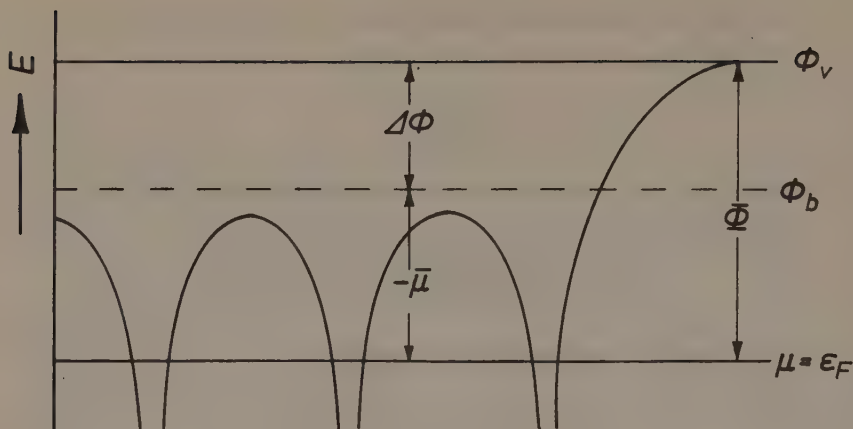


Abb. 14 Energieschema zur Definition des Austrittspotentials

oberflächenabhängigen Anteil $\Delta\phi$ zerlegen

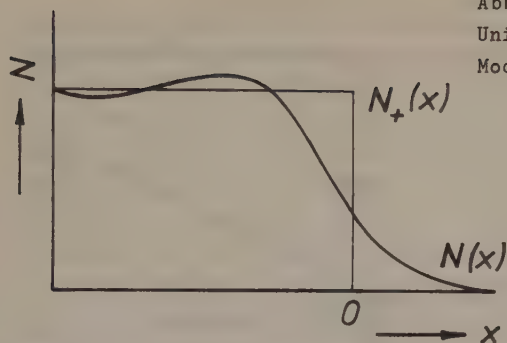
$$(9) \quad \Phi = \Delta\phi - \bar{\mu}$$

was in Abb. 14 verdeutlicht ist /51/.

Bei der theoretischen Betrachtung werden $\Delta\phi$ und $\bar{\mu}$ getrennt untersucht. Für den Volumenanteil muß das elektrostatische Potential des Elektrons im Feld der Atomrümpfe bekannt sein. Zusätzlich müssen Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtigt werden. Um dieses effektive Potential des Elektrons anzunähern, wird von Lang und Kohn /52,53/ das 'uniform-background'-Modell verwendet. Das periodische Potential der Kerne wird durch eine konstante positive Ladungsdichte $N_+(x)$ ersetzt, die an der Festkörperoberfläche den Wert Null annimmt. Durch Anwendung des 'density-functional'-Formalismus erhält man die Elektronenverteilung vom Abstand zur Oberfläche. Wie aus der Abb. 15 hervorgeht, reicht die Elektronendichte $N(x)$ über die Oberfläche hinaus und weicht damit von der positiven Ladungsverteilung ab. Das führt zur Ausbildung einer Dipolschicht und damit zu einer Potentialbarriere an der Oberfläche.

Abb. 15

Uniform-background-
Modell



Volumen- und Oberflächenanteil können also im Rahmen der Lang-Kohn-Theorie /51,54/ in Abhängigkeit von der Elektronendichte N berechnet werden. Anstelle der Elektronendichte N wird meist der Wigner-Seitz-Radius r_S verwendet

$$(10) \quad \frac{1}{N} = \frac{4}{3} \pi r_S^3$$

der anschaulich dem Volumen, das einem Elektron zur Verfügung steht, entspricht (für Silber: $r_S = 3,02$, gemessen in Vielfachen des Bohrschen Wasserstoffradius).

Die Abb. 16 zeigt die Abhängigkeit der einzelnen Potentiale und der Fermienergie vom Wigner-Seitz-Radius (nach /52/ Tab. I). Mit steigendem r_S , d.h. mit abnehmender Elektronendichte, nimmt das Austrittspotential im angegebenen Bereich um etwa 1 V ab. Die volumen- und oberflächenabhängigen Anteile $-\bar{U}$ bzw. $\Delta\phi$ selbst ändern sich stärker, jedoch tritt eine teilweise Kompensation ein.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Metalle sind in der Tab. 3 die nach der Theorie von Lang und Kohn berechneten Austrittspotentiale mit Literaturdaten verglichen. Es zeigt sich, daß die theoretischen Werte um fast 30 % zu tief liegen. Eine bessere Übereinstimmung liefert die Theorie für Alkalimetalle (etwa 10 % zu hoch). Für Übergangsmetalle liegen bisher noch keine Werte vor.

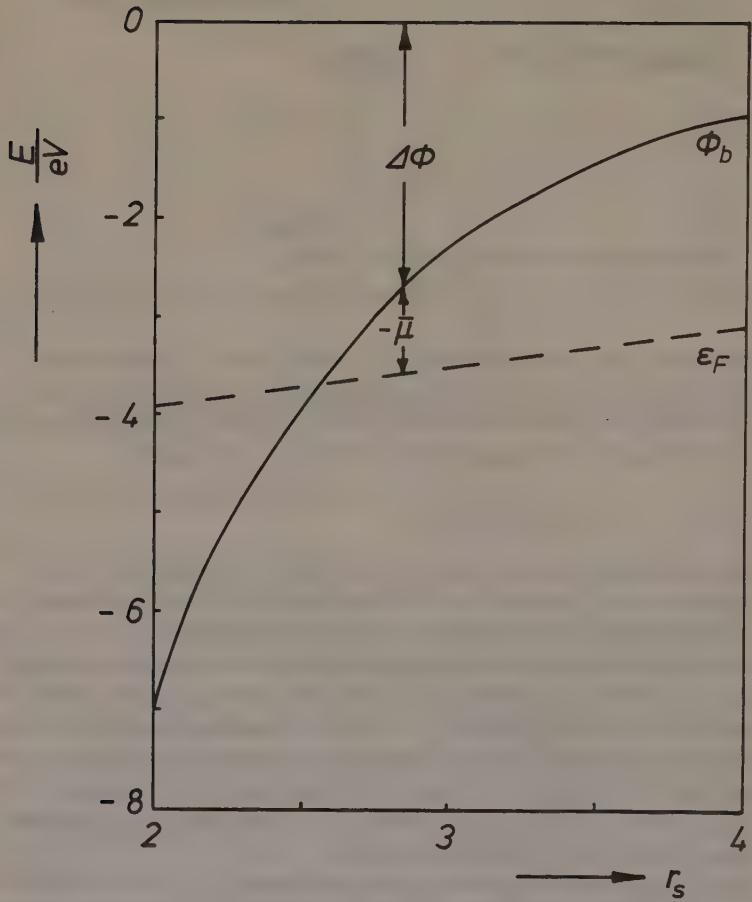


Abb. 16 Abhängigkeit von ϵ_F , $\Delta\phi$ und $-\bar{\mu}$
vom Wigner-Seitz-Radius r_s

	Lang-Kohn /52/	Experiment /55/
Ag (110)	3,35	4,52
Ag (100)	3,55	4,64
Ag (111)	3,70	4,74
Au (110)	3,50	5,37
Au (100)	3,65	5,47
Au (111)	3,80	5,31

Tab. 3 Berechnete und experimentell bestimmte Austrittspotentiale (in V) für Silber- und Goldeinkristalle

4.2. Austrittspotentialänderung durch Adsorption

Wie im Abschnitt 4.1. gezeigt wurde, wird eine Änderung der Ladungsverteilung an der Oberfläche das Austrittspotential direkt beeinflussen. Bei der Adsorption kommt es zu einer Ladungsverschiebung zwischen adsorbiertem Teilchen und dem Adsorbens und damit zum Aufbau einer elektrischen Doppelschicht. Nach Langmuir /77/ wird z.B. bei der Adsorption von Alkaliatomen das s-Elektron zum Metall verschoben. Die positiven Ionen und die negative Ladungsdichte am Metall ergeben ein Dipolmoment P . Unter der Annahme einer homogenen, unendlich ausgedehnten Dipolschicht und keiner gegenseitigen Beeinflussung der adsorbierten Dipole folgt für die Austrittspotentialänderung $\Delta\phi$ mit der Belegung die Helmholtz-Gleichung

$$(11) \quad \Delta\phi = \pm \frac{1}{\epsilon_0} P n$$

mit der Influenzkonstante ϵ_0 und der Zahl der pro cm^2 adsorbierten Teilchen n (Minuszeichen gilt, wenn die

positiv geladene Seite von der Oberfläche entfernt liegt). $\Delta\phi$ sollte also der Belegung n direkt proportional sein. Das ist bei den meisten Adsorptionssystemen nur für kleine Bedeckungsgrade gegeben, die Gleichung (11) dient daher in erster Linie zur Bestimmung des Anfangsdipolmomentes P_0 .

$$(12) \quad P_0 = \epsilon_0 \left(\frac{\partial \Delta\phi}{\partial n} \right)_{n \rightarrow 0}$$

Neben der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung muß zusätzlich die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander berücksichtigt werden, um die Abweichung vom linearen Verlauf zwischen $\Delta\phi$ und Belegung zu erklären. Das wurde von Topping /56/ für eine Verteilung von Dipolen unter Berücksichtigung der Depolarisation durch das Coulombfeld aller umgebenden Dipole untersucht. Mit der Annahme einer effektiven, belegungsunabhängigen Polarisierbarkeit α des adsorbierten Teilchens und dem Anfangsdipolmoment P_0 /57/ ergibt sich

$$(13) \quad \Delta\phi = \frac{P_0 n}{\epsilon_0 (1 + 9\alpha n^{3/2})}$$

oder

$$(14) \quad \frac{n}{\Delta\phi} = \frac{\epsilon_0}{P_0} + \frac{9\alpha\epsilon_0}{P_0} n^{3/2}$$

was bei Auftragung von $n/\Delta\phi$ gegen $n^{3/2}$ eine Gerade ergeben sollte. Aus Achsenabschnitt und Steigung lassen sich dann leicht Anfangsdipolmoment P_0 und Polarisierbarkeit α bestimmen.

Zusätzlich werden von MacDonald und Barlow /58 - 60/ noch die depolarisierende Wirkung des Bildes des adsorbierten Dipols und der Bilder aller umgebenden Dipole berücksichtigt. Sie erhalten folgenden Zusammenhang für die Austrittspotentialänderung:

$$(15) \quad \Delta\phi = \frac{n}{\epsilon_0 \epsilon_1} (\alpha \epsilon_0 E_n + P_p)$$

wobei $\alpha \epsilon_0 E_n$ ein durch das natürliche Oberflächenfeld E_n induziertes und P_p ein permanentes Dipolmoment darstellen. Die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_1 setzt sich aus den einzelnen Termen der Polarisationsfelder der umgebenden Dipole und der Bilder aller Dipole zusammen. Durch Vergleich von (11) und (15) ergibt sich das Dipolmoment der adsorbierten Teilchen zu

$$(16) \quad P_a = \frac{1}{\epsilon_1} (\alpha \epsilon_0 E_n + P_p)$$

Das von MacDonald und Barlow angegebene Modell wurde kürzlich unter anderem von Heras und Albano mit Erfolg auf Nickel/Wasser und andere Systeme /61 - 65/ angewendet.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß auch quantenmechanische Modelle, wie z.B. im Abschnitt 5.4. besprochen, zur Beschreibung der Austrittspotentialänderungen herangezogen werden können.

4.3. Meßmethoden

4.3.1. Allgemeines

Zur Messung des Austrittspotentials und seiner Änderung durch Adsorption stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Die Anwendung der Glühelektronen-, Feld- und Photoemission von Elektronen ermöglichen die Ermittlung des absoluten Austrittspotentials, Dioden- und Schwingkondensatorverfahren dagegen die Messung relativer Änderungen. Die einzelnen Methoden werden von verschiedenen Autoren /13,39, 66 - 69/ ausführlich behandelt. Es soll daher hier nur auf die in dieser Arbeit verwendete photoelektrische Bestimmung des Austrittspotentials eingegangen werden. Diese hat den Vorteil, daß auch die reinen, unbelegten Filme durch Angabe von ϕ -Werten charakterisiert werden können.

Die quantitative Auswertung erfolgt mit Hilfe der Theorie von Fowler, die im folgenden kurz skizziert werden soll.

4.3.2. Theorie von Fowler

Um aus einem Metall Elektronen zu emittieren, muß Licht mit ausreichender Frequenz ν eingestrahlt werden:

$$(17) \quad h\nu \geq e\phi$$

Die Frequenz muß also größer oder gleich einer bestimmten Grenzfrequenz ν_0 sein, welche aus der Einstein'schen Gleichung

$$(18) \quad E_{\text{kin}} = h\nu - e\phi$$

für $E_{\text{kin}} = 0$ folgt.

Aus dem Strom der emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der Frequenz des eingestrahlt Lichtes gelingt es mit der Theorie von Fowler /48,70/ das Austrittspotential zu berechnen. Es wird dabei die thermische Anregung der Metallelektronen durch Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik berücksichtigt und ein Ausdruck für den Photoelektronenstrom pro absorbiertem Lichtquant, d.h. der Quantenausbeute, erhalten:

$$(19) \quad I = M T^2 f(\delta)$$

mit

$$(20) \quad M = \alpha \frac{4\pi e m k^2}{h^3}$$

$$(21) \quad f(\delta) = \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2^2} + \frac{e^{-3\delta}}{3^2} \pm \dots \right)$$

$$(22) \quad \delta = \frac{h\nu - e\phi}{kT}$$

dabei ist

α	Wechselwirkungskoeffizient
m	Elektronenmasse
e	Elementarladung
h	Plancksches Wirkungsquantum
k	Boltzmannkonstante
T	Temperatur

Nach Logarithmieren von (19) erhält man mit $F(\delta) = \log f(\delta)$

$$(23) \quad \log \frac{I}{T^2} = \log M + F(\delta)$$

Die gemessenen Elektronenausbeuten werden in der Form $\log I/T^2$ gegen $h\nu/kT$ aufgetragen und mit der theoretisch berechneten Funktion $F(\delta)$ zur Deckung gebracht. Aus der horizontalen Verschiebung des Punktes $\delta = 0$, der der Bedingung $h\nu_0 = e\phi$ entspricht, kann das Austrittspotential abgelesen werden. Die vertikale Verschiebung entspricht $\log M$.

Für hinreichend große Werte von δ , d.h. für Frequenzen nicht zu nahe der Grenzfrequenz ν_0 , können in der Funktion $f(\delta)$ in (21) alle Glieder gegenüber $\delta^2/2$ vernachlässigt werden und es gilt in guter Näherung /39,71/

$$(24) \quad I = M T^2 \frac{\delta^2}{2}$$

I wird damit in diesem Bereich temperaturunabhängig. Mit (22) folgt dann

$$(25) \quad \sqrt{I} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{M}{2}} (h\nu - h\nu_0)$$

Eine Auftragung von $\sqrt{I}$ gegen $h\nu$ liefert aus dem Abszissenabschnitt direkt $h\nu_0$ und aus der Steigung der Geraden gewinnt man die Mengenkongstante.

Für beide Auswertverfahren werden im folgenden Abschnitt Beispiele gezeigt, meist wird aber das letztere Verfahren zur Bestimmung der photoelektrischen Größen herangezogen, da es einfacher zu handhaben ist und die obengenannte Bedingung in der Regel erfüllt ist.

5. Meßergebnisse und Diskussion

5.1. Reine Silberfilme

In Tab. 4 sind charakteristische Daten für die im Verlauf dieser Arbeit untersuchten, auf Glas aufgedampften Silberfilme zusammengestellt. Alle Filme wurden bei Raumtemperatur aufgedampft, eine Temperung bei höheren Temperaturen fand wegen der leichten Koagulation der Silberfilme /72/ nicht statt. Etwa zwei bis drei Stunden nach dem Aufdampfen war der Filmwiderstand auf einen hinreichend konstanten Wert abgesunken und es wurde das Austrittspotential bestimmt. Die Art der anschließend durchgeführten Gasadsorption mit der jeweiligen Temperatur ist in Tab. 4 ebenfalls angegeben.

5.1.1. Widerstandsverhalten

Der spezifische Widerstand der reinen Silberfilme ist in Abb. 17 als Funktion der Schichtdicke aufgezeichnet. Die Werte weisen eine sehr hohe Streuung auf, was wohl zum Teil auf die Verwendung unterschiedlicher Meßzellen und hohe Übergangswiderstände an den Platinringfolien zurückzuführen ist. Auch der relativ undefinierte Ordnungszustand der Filme wirkt sich hier negativ aus. Dennoch läßt sich aus Abb. 17 erkennen, daß die spezifischen Widerstände mit abnehmender Schichtdicke zunehmen. Eine quantitative Auswertung sollte von der Beziehung /73/

$$(26) \quad \rho = \rho_0 \left[1 + (ZA + Z^*A^*) \frac{l_0}{d} \right]$$

ausgehen, die die Streuung der Leitungselektronen sowohl an den Filmoberflächen, als auch an den Korngrenzen berücksichtigt. Hierbei stellt ρ_0 den spezifischen Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Fehlstellendichte und l_0 die mittlere freie Weglänge der Elektronen dar. ZA steht für Streuzentren an der Oberfläche und Z^*A^* für Streuzentren in den Kristallitgrenzen.

Film-Nr.	Meßzelle	Schichtdicke d/nm	Spez. Widerstand $\rho/\mu\Omega\text{cm}$	Φ/V	Adsorption	T_{ad}/K
1	I	18,4	47,0	4,27	O ₂	298
2	I	21,6	16,6	—	O ₂	298
3	I	24,9	10,2	4,45	O ₂	298
4	II	23,6	6,14	4,45	O ₂	298
5	II	59,3	2,41	4,30	O ₂	298
6	III	46,4	3,32	4,30	O ₂	77
7	III	22,9	7,06	4,32	O ₂	77
8	III	32,6	12,0	4,36	O ₂	298
9	III	37,1	5,79	4,36	O ₂	77
10	III	32,3	5,39	4,38	—	—
11	III	35,7	12,1	4,34	C ₂ H ₄	77
12	III	51,3	4,83	4,37	C ₂ H ₄	77
13	III	39,4	6,24	4,45	C ₂ H ₄	298
15	III	44,5	6,72	—	O ₂ /C ₂ H ₄	298
16	III	57,0	15,2	4,40	O ₂ /C ₂ H ₄	298
17	III	35,7	5,71	4,46	O ₂ /C ₂ H ₄	298
20	III	64,2	7,32	4,50	O ₂ /C ₂ H ₄	77
21	III	44,7	4,65	4,38	O ₂ /C ₂ H ₄	77

Tab. 4 Untersuchte Silberfilme auf Glas

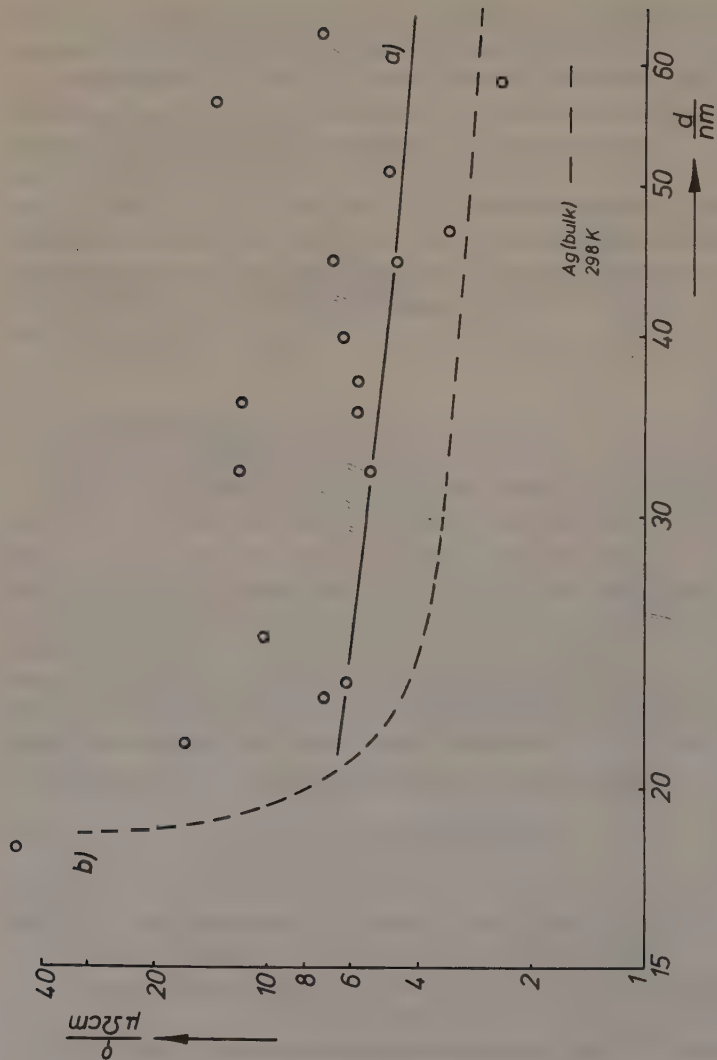


Abb. 17 Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes

Man erhält aus der in Abb. 17 eingezeichneten Kurve (a) $\rho_0 = 3,05 \mu\Omega\text{cm}$ und $(Z A + Z^* A^*) l_0 = 23,6 \text{ nm}$. Der Wert für ρ_0 liegt deutlich oberhalb des ebenfalls eingezeichneten bulk-Wertes. Die angegebenen Zahlenwerte dürfen jedoch in Anbetracht der starken Streuung der Meßwerte keinesfalls überinterpretiert werden.

Zusätzlich enthält die Abbildung gestrichelt Widerstandswerte (b), die Rudolf /74/ für polykristalline, auf Siliciumträger aufgedampfte Silberfilme erhielt. Der Wert $(Z A + Z^* A^*) l_0$ zeigt die gleiche Größe, ρ_0 liegt etwa 50 % tiefer. Offensichtlich ist bei Verwendung der Siliciumträger die Ordnung in den Filmen etwas besser ausgeprägt als im vorliegenden Fall. Der steilere Anstieg bei kleinen Schichtdicken ist auf Rauigkeitseffekte zurückzuführen /75/.

5.1.2. Austrittspotential unbelegter Silberfilme

Die in der Tab. 4 eingetragenen Austrittspotentiale der unbelegten Silberfilme weisen ebenfalls eine gewisse Streuung auf (4,27 - 4,46 V), die wesentlich größer ist als die durch Meßfehler hervorgerufene Unsicherheit ($\pm 0,05 \text{ V}$). Die Ursache dieser Streuung ist wieder in der unterschiedlich ausgeprägten Struktur der Filme und ihrer Oberflächen zu suchen, die trotz Einhaltung möglichst gleicher Aufdampfbedingungen wie Geschwindigkeit, Temperatur und Restgasdruck nicht zu vermeiden ist. So wird bereits von Suhrmann und Wedler /76/ darauf hingewiesen, daß die Austrittspotentiale ungeordneter, bei 77 K aufgedampfter Filme besser reproduzierbar sind als die, welche nach der Temperung in einer geordneten Struktur vorliegen.

Polykristalline Filme enthalten in der Oberfläche hoch indizierte Flächen /78/, außerdem Stufen und Kanten /79/. Diese Oberflächenrauigkeit erniedrigt das Austrittspotential /80/. Zur Erklärung wird von Smoluchowski /51,81/ ein modifiziertes 'uniform-background'-Modell angegeben. Die Abgrenzung des positiven Potentials soll dabei nicht gerade verlaufen, sondern eine Struktur besitzen, wie es Abb. 18 für eine dicht und eine locker gepackte Oberfläche

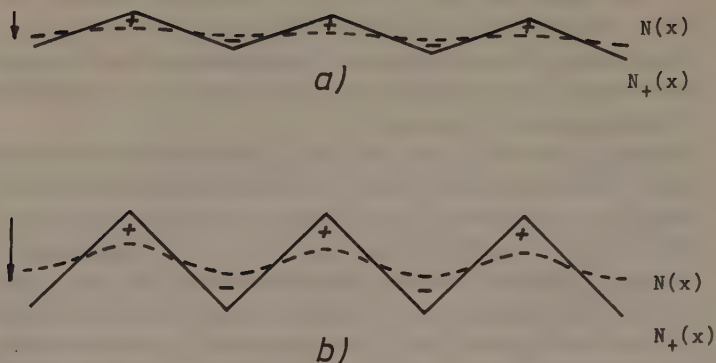


Abb. 18 Smoluchowski-Modell: dicht gepackte, geringe Rauigkeit (a); locker gepackte Oberfläche hohe Rauigkeit (b).

zeigt. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Dipol, der dem der unstrukturierten Oberfläche entgegengerichtet ist und das Austrittspotential erniedrigt, und zwar um so mehr, je stärker die Oberflächenrauigkeit ausgeprägt ist.

Zusätzlich wirkt sich aus, daß bei der photoelektrischen Methode Bereiche mit hoher Rauigkeit, d.h. niedrigerem Austrittspotential, stärker zum gemessenen Mittelwert beitragen /30/. Dieser Oberflächenanteil wird aber vom Kristallwachstum bestimmt und sich damit von Experiment zu Experiment unterscheiden.

Einen Überblick der Literaturwerte für verschiedene Silberproben gibt Tab. 5, in die neben Filmen auf unterschiedlichem Substrat auch Einkristalle mit aufgenommen wurden. Diese Werte (4,52 - 4,81 V) liegen deutlich oberhalb der an polykristallinem Material gefundenen (4,20 - 4,50 V), worin eine unmittelbare experimentelle Bestätigung des von Smoluchowski aufgestellten Modells gesehen werden kann. Die Literaturwerte für polykristallines Silber weisen etwa die gleiche Verteilung wie die in dieser Arbeit ermittelten Werte auf.

System	Struktur	ϕ/V	Methode	Jahr	Autor	Zitat
Ag/Glas	Film, polykrist.	4,20	photoel., AT=TT=77 K	1961	Suhrmann	82
Ag/Glas	Film, polykrist.	4,24	photoel., AT=TT=77 K	1963	Albien	83
Ag/Glas	Film	4,18	photoel., AT=TT=78 K	1974	Nieuwenhuys	84
Ag/Glas	Film, polykrist.	4,00	photoel.	1970	Eastman	85
Ag/Glas	Film, polykrist.	4,39	photoel., AT=77 K, TT=293 K	1961	Suhrmann	82
Ag/Glas	Film, polykrist.	4,43	photoel., AT=77 K, TT=295 K	1963	Albien	83
Ag/Glas	Film	4,33	photoel., AT=78 K, TT=293 K	1974	Nieuwenhuys	84
Ag/Glas	Film, polykrist.	4,30	CPD	1964	Hopkins	86
Ag/Glas	Film	4,47	CPD	1941	Anderson	87
Ag/quarz	Film	4,26	photoel., AT=298 K, TT=473 K	1975	Dweydari	88
Ag/quarz	Film	4,41	photoel.	1950	Blackmer	89
Ag/Hica	Film	4,51	photoel., AT=295 K	1975	Dweydari	88
Ag/Hica	Film, epitaktisch	4,71	photoel., AT=425 K	1975	Dweydari	88
Ag/HaCl	Film(111)	4,79	CPD	1941	Anderson	87
Ag/Si	Film	4,46	FERP	1977	Barnes	90
Ag/Ag-bulk	Film	4,50	photoel.	1950	Blackmer	89
Ag/Ag(100)	Film, epitaktisch	4,64	photoel., TT=600 K	1975	Dweydari	88
Ag(100)	Film, Autoepitaxie	4,72	photoel.	1940	Farnsworth	91
Ag(100)	Film, Autoepitaxie	4,76	photoel.	1952	Clarke	92
Ag/Ag(110)	Film, epitaktisch	4,52	photoel.	1975	Dweydari	88
Ag(111)	Film, Autoepitaxie	4,66	photoel.	1940	Farnsworth	91
Ag	bulk, polykrist.	4,68	photoel., Tempern	1950	Blackmer	89
Ag(100)	Einkristall	4,81	photoel., Tempern	1940	Farnsworth	91
Ag(100)	Einkristall	4,62	CPD	1941	Anderson	87
Ag(100)	Einkristall	4,64	photoel., Sputtern, Tempern	1975	Dweydari	88
Ag(110)	Einkristall	4,52	photoel., Sputtern, Tempern	1975	Dweydari	88
Ag(111)	Einkristall	4,75	photoel., Tempern	1940	Farnsworth	91
Ag(111)	Einkristall	4,74	photoel.	1973	Dweydari	93

Tab. 5 Austrittspotentiale verschiedener Silberproben

Eine Auftragung des Austrittspotentials der Silberfilme gegen die Schichtdicke im Bereich 20 bis 60 nm zeigt die Abb. 19. Ein systematischer Zusammenhang, wie er z.B. bei einer Schichtdickenabhängigkeit der Elektronendichte auftreten sollte, zeigt sich hier nicht. Im Abschnitt 4.1. wurde der Wigner-Seitz-Radius als Maß für die Elektronendichte eingeführt, der für Silber den Wert $r_s = 3,02$ hat. Bei einer Abnahme der Elektronendichte um die Hälfte, wie sie z.B. für Kupferfilme bei abnehmender Schichtdicke diskutiert wird /94/, sollte sich r_s auf 3,81 erhöhen. Nach dem in Abb. 16 dargestellten Zusammenhang von r_s und ϕ nimmt damit das Austrittspotential um 0,4 V ab. Das läßt sich aber im hier untersuchten Schichtdickenbereich nicht erkennen. Auch aus Halleffektmessungen /95/ muß man auf gleichbleibende Elektronendichten schließen. Allerdings sei darauf hingewiesen, daß die theoretisch berechneten (Abschnitt 4.1.) und die experimentellen Werte für das Austrittspotential des Silbers sehr stark voneinander abweichen. Die Theorie ist also bisher für die Beschreibung der Absolutwerte nicht geeignet. Außerdem wäre es natürlich wünschenswert, den in Abb. 19 betrachteten Schichtdickenbereich zu kleineren Schichtdicken hin auszudehnen. Dieses Vorhaben scheitert jedoch daran, daß dann die Filme aufreißen und der Photostrom eine komplizierte Kinetik aufweist, die vermutlich auf Aufladungsprozesse der isolierten Silberinseln zurückzuführen ist /37/.

5.1.3. Struktur der Silberfilme

5.1.3.1. Röntgenbeugung

Zur Strukturbestimmung wurden Silberfilme, in der Meßzelle III auf 10x20 mm große Glasplättchen aufgedampft, entnommen und an der Atmosphäre in einem Großwinkelgoniometer mit Bragg-Brentano-Fokussierung röntgenographisch unter-

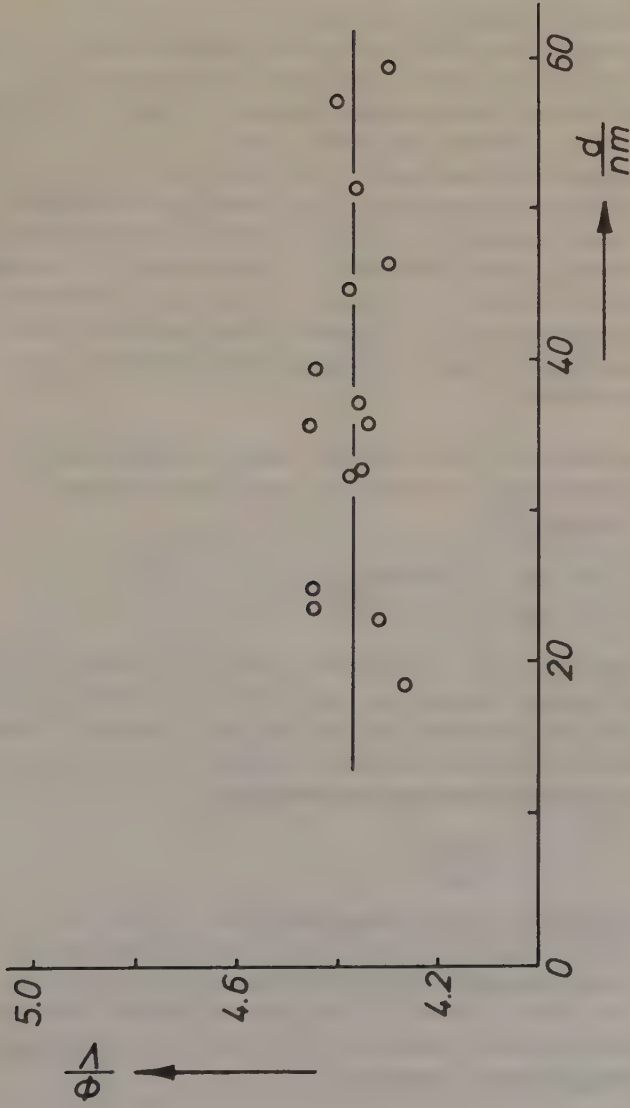


Abb. 19 Schichtdickenabhängigkeit des Austrittspotentials

sucht ⁺. Es wurde die K_{α} -Strahlung einer Kobalt-Röhre mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ verwendet. Über Apparatur und Auswertverfahren ist bereits in verschiedenen Arbeiten /96,97/ berichtet worden.

In Abb. 20 sind der (111)- und der (200)-Reflex eines 52 nm dicken Silberfilmes abgebildet; (220), (222)- und (311)-Reflex waren hier noch nicht nachweisbar und sind erst bei dickeren Filmen stärker ausgeprägt /98/.

Die Intensität der Beugungsreflexe ist der Zahl der an der Beugung beteiligten Netzebenen, die parallel zur Filmoberfläche liegen, proportional. Aus dem Intensitätsverhältnis ist zu erkennen, daß die Kristallite bevorzugt (111) orientiert sind. Es handelt sich also, wie bereits in früheren Arbeiten festgestellt /31/, um eine Fasertextur, da, wie aus Texturuntersuchungen hervorgeht, keine azimutale Ausrichtung vorliegt.

Die Auswertung des (111)-Reflexes ergab, daß sich das symmetrische Profil am besten mit einer modifizierten Cauchy-Funktion /99/

$$(27) \quad \frac{y}{y_{\max}} = \frac{1}{(1 + kx^2)^2}$$

beschreiben läßt. Aus der physikalischen Linienbreite β , die nach Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung aus der gemessenen Halbwertsbreite B_0 des Reflexes erhalten wird, kann die mittlere Kristallitgröße D nach der vereinfachten Scherrer'schen Beziehung

$$(28) \quad D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

mit der Winkellage des Reflexmaximums $2\theta = 44,68^\circ$ zu $D_{111} = 58 \text{ nm}$ berechnet werden. Bei einem Fehler von etwa 10% ist sie der mittleren Schichtdicke von 52 nm vergleichbar.

⁺ Herrn Dipl.Chem. K. Häupl danke ich für die Ausführung der röntgenographischen Messung.

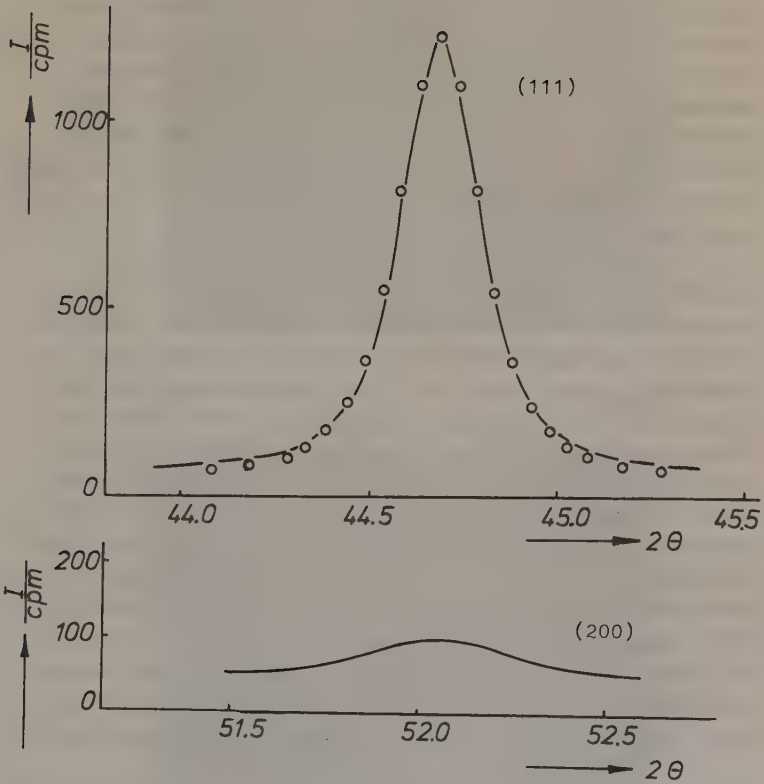


Abb. 20 (111)- und (200)-Beugungsreflex eines
52 nm dicken Silberfilms

5.1.3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde bereits mehrfach auf den relativ ungeordneten Zustand der bei Raumtemperatur aufgedampften Silberfilme und auf eine stark ausgeprägte Oberflächenrauigkeit hingewiesen. Es war deshalb interessant, durch elektronenmikroskopische Untersuchungen ein direktes Bild der Filmoberfläche zu erhalten. Das gelingt einmal im Rasterelektronenmikroskop (REM), nach Herstellung eines Oberflächenabdrucks aber auch im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) /100/. Die Untersuchungen wurden am REM Autoscan 50 (ETEC) und am TEM 400 (Phillips) ausgeführt. [†]

Im REM wird die Probenoberfläche durch einen sehr eng fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die Intensität der dabei erzeugten Sekundärelektronen, die von einem in einem bestimmten Winkel zur Probe angebrachten Detektor registriert werden, ergibt ein direktes Abbild des Oberflächenprofils mit sehr großer Tiefenschärfe. Das Auflösungsvermögen wird bestimmt durch den Durchmesser des Elektronenstrahls und beträgt hier etwa 20 nm. Zur Untersuchung im REM wurde der auf ein Glasplättchen (10x10 mm) aufgedampfte Silberfilm mit einer Graphitsuspension auf den Probenteller geklebt und am Rand ebenfalls mit Graphit kontaktiert, um eine Aufladung der Proben zu verhindern. Die Abb. 21 und 22 zeigen die Filmoberfläche des bereits im Abschnitt 5.1.3.1. besprochenen Films ($d = 52 \text{ nm}$) in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Es ist eine stark

[†]Herrn Puppel, Institut für Werkstoffwissenschaften I, danke ich für die Präparation der Proben und die Anfertigung der TEM-Aufnahmen.

Frau Burkhard, Institut für Werkstoffwissenschaften IV, hat dankenswerterweise die REM-Untersuchungen durchgeführt. Herrn Dipl.Ing. E. Schmiedl danke ich für seine Hilfe bei der Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.



Abb. 21 REM-Aufnahme eines 52 nm dicken
Silberfilms (10000 fach)



Abb. 22 REM-Aufnahme eines 52 nm dicken
Silberfilms (50000 fach)

strukturierte Oberfläche zu erkennen. In Abb. 22 sind Erhebungen mit einer lateralen Ausdehnung von über 200 nm erkennbar, über deren Höhe sich aber keine Aussagen machen lassen.

Zur Herstellung eines durchstrahlbaren Oberflächenabdruckes wird ein zweistufiges Verfahren angewendet. Zunächst wird ein flüssiger Zweikomponenten-Kunststoff (Technovit) auf den Film getropft, der nach 15 min aushärtet und abgehoben werden kann. Der Kunststoffabdruck enthält ein Negativ der Filmoberfläche. Dann wird dieser Abdruck mit Kohle (zur Kontrasterhöhung zusätzlich mit Platin) schräg bedampft. Dieser sehr dünne Kohlefilm löst sich durch Eintauchen in Aceton sehr leicht ab, wird mehrmals gereinigt und anschließend auf das Netz der Probenhalterung übertragen.

Die Abb. 23, 24 und 25 zeigen die Oberfläche bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Bildwirkung rührt dabei ausschließlich vom Streuabsorptionskontrast des amorphen Kohlefilms her und damit von dessen Dicke. Im Kohlefilm ist das Oberflächenprofil (Positiv) durch eine ständig wechselnde Schichtdicke abgezeichnet. Zur Kontrasterhöhung wird die Probe zusätzlich gegen den Primärstrahl verkippt. Auch diese Abbildungen weisen auf eine sehr raue Oberfläche hin. Es sind über den ganzen Film verteilt große Körner (bis 500 nm) erkennbar, die deutlich über die Oberfläche hinausragen. Um Aussagen über deren Höhe zu erhalten, wären aber Aufnahmen von der gleichen Stelle des Films aus unterschiedlichen Blickwinkeln notwendig.

Obwohl beim Abdruckverfahren mehrere Schritte bis zum durchstrahlbaren Präparat notwendig sind, ist eine detaillierte Wiedergabe der Filmoberfläche gewährleistet, wie ein Vergleich mit den REM-Aufnahmen (Abb.21,22) zeigt.

Da genauere Angaben über Kristallitgröße und Korngrenzendichte aus den TEM-Aufnahmen des Oberflächenabdruckes nicht möglich sind, wurde der Film auch für eine direkte Durchstrahlung präpariert. Da die auf Glas aufgedampften Silberfilme relativ schlecht an der Unterlage haften,



Abb. 23 TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes
(Silberfilm 52 nm, 10000 fach)

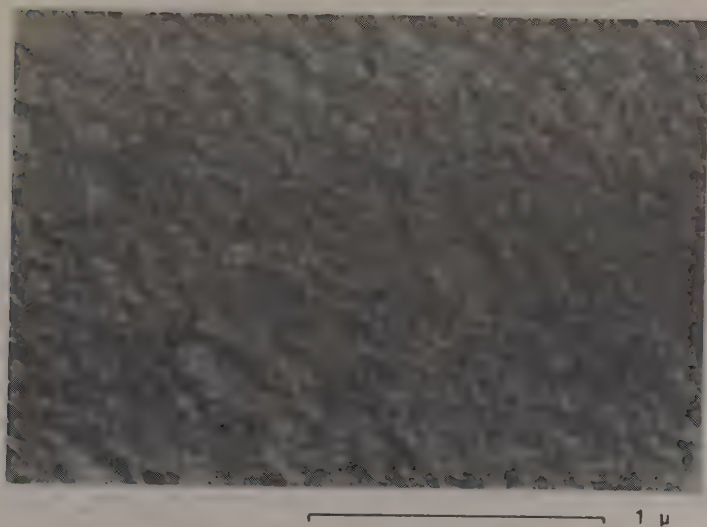
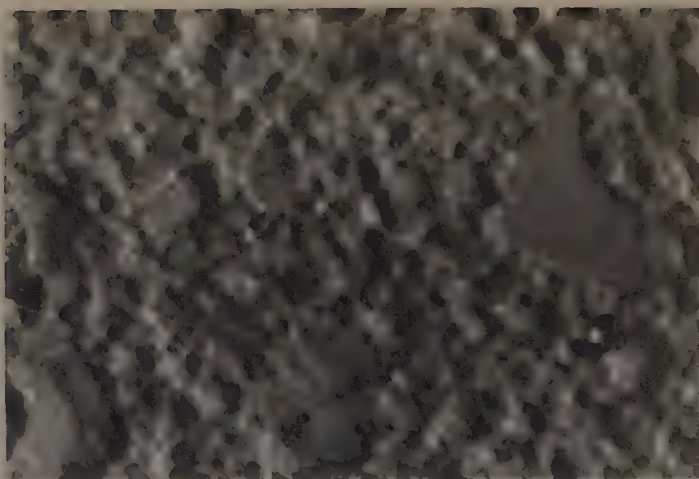
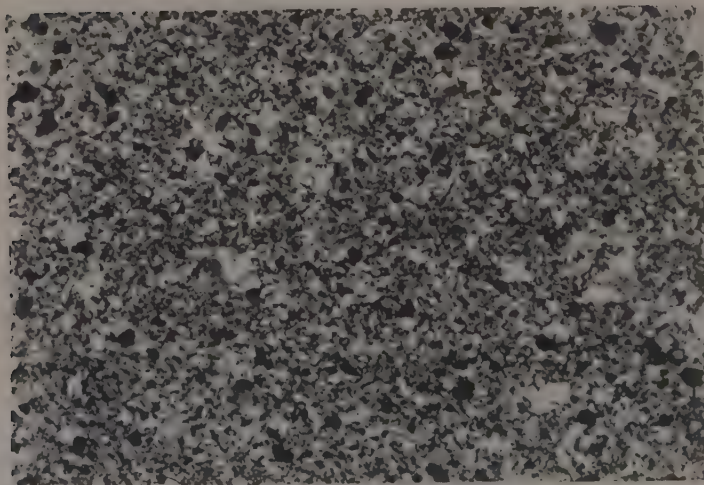


Abb. 24 TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes
(Silberfilm 52 nm, 36000 fach)



0,5 μ

Abb. 25 TEM-Aufnahme eines Oberflächenabdruckes
(Silberfilm 52 nm, 60000 fach)



1 μ

Abb. 26 TEM-Aufnahme eines 52 nm dicken Silber-
films (10000 fach)

wurde versucht, den Film nach Einritzen mit einer Stahlnadel durch Eintauchen in verschiedene Lösungsmittel vom Glas abzuschwemmen, was jedoch nicht gelang. Dagegen hatte sich bereits bei der Herstellung des Technovit-Abdruckes gezeigt, daß sich an manchen Stellen Spuren des Silberfilms zusammen mit dem Kunststoff abheben lassen. Diese können leicht mit Aceton abgelöst werden und lassen sich nach mehrmaligem Spülen in destilliertem Wasser mit kleinen Kupfernetzen ($\varnothing$ 2mm) auffangen. Nach dem Trocknen werden diese in die Probenhalterung des Mikroskops eingesetzt. Abb. 26 zeigt eine charakteristische TEM-Aufnahme eines Silberfilms bei 10000-facher Vergrößerung, der eine hohe Korngrenzendichte und ein Gefüge von Kristalliten unterschiedlicher Größe aufweist. Neben sehr großen - die Abmessungen entsprechen genau den aus REM-Aufnahmen und Oberflächenabdruck erhaltenen - liegt eine Vielzahl von kleinen und kleinsten Kristalliten vor. Der Bildkontrast kommt dadurch zustande, daß von Kristalliten, in denen viele Netzebenen in Braggscher Reflexionsstellung zum Primärstrahl liegen, eine sehr geringe Intensität auf den Bildschirm gelangt und die Kristallite daher schwarz erscheinen. Bereits geringe Verkipnungen der Probe um weniger als 1° können wegen der kleinen Wellenlänge der Elektronenstrahlen einen Kontrastumschlag von hell nach dunkel bewirken. Die gleichmäßige Verteilung von hellen und dunklen Flächen zeigt, daß die unterschiedlichsten Orientierungen in den Filmen vorliegen. Der bei stärkeren Vergrößerungen (Abb. 27) an manchen Stellen auftretende Streifenkontrast rührt einmal von Keilinterferenzen an Korngrenzen, zum anderen aber auch von Zwillingsfehlern und Gleitbändern her /100/. Da letztere jedoch durch Verformungen beim Abheben des Films von der Unterlage entstanden sein können, soll auf eine genauere Betrachtung verzichtet werden. Auf den TEM-Aufnahmen eines dünneren Filmes ($d = 38$ nm) sind die einzelnen Kristallite wesentlich schärfer abgebildet, die Korngrenzen sind deutlicher sichtbar. Überraschend ist das Auftreten von Löchern (Abb. 28), die regelmäßig über den ganzen Film verteilt

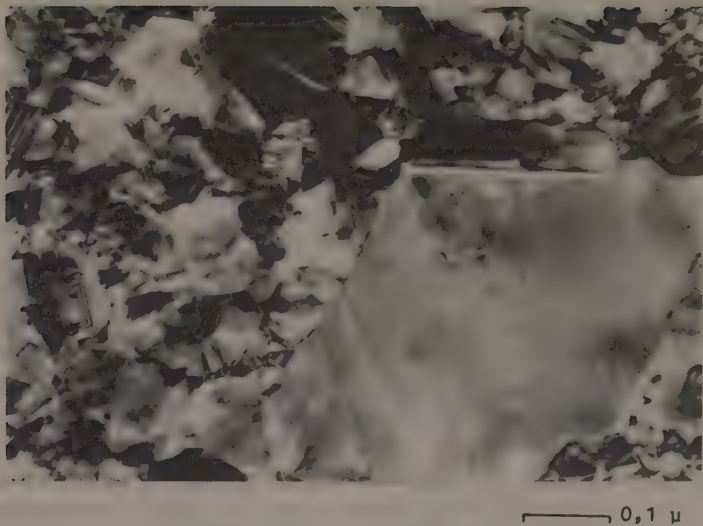


Abb. 27 TEM-Aufnahme eines 52 nm dicken Silberfilms (100000fach)

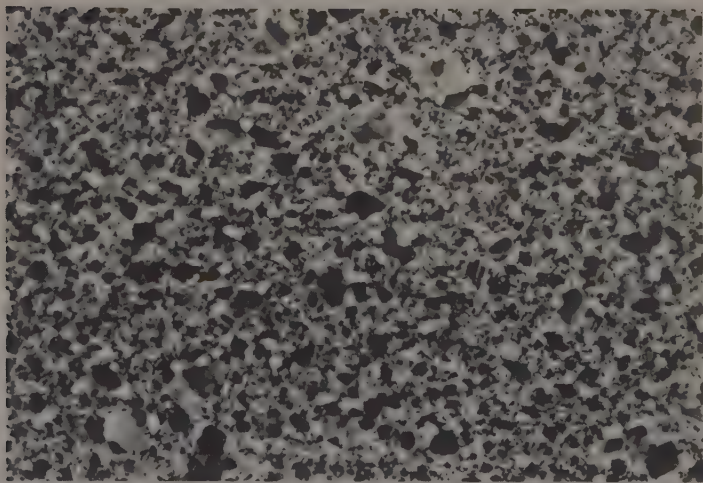


Abb. 28 TEM-Aufnahme eines 38 nm dicken Silberfilms (10000 fach)

und alle von ähnlicher Größe (mittlerer Durchmesser 140 nm) sind. Da sie nicht nur in den Randzonen des untersuchten Filmteilchens auftreten und auch in der direkten Umgebung der Löcher keine stärkere Versetzungsdichte zu erkennen ist, müssen sie bereits beim Aufdampfen des Films entstanden sein und nicht erst durch das Abheben vom Glassubstrat. Hinweise auf Löcher und Gräben in aufgedampften Filmen finden sich mehrfach in der Literatur /101/, besonders bei dünnen Filmen. Daß sie bei Silber auch noch bei 38 nm Schichtdicke nachweisbar sind, mag an einem speziellen Filmwachstum liegen.

Durch Ausmessen der Kristallite und Einteilung in verschiedene Größenklassen ergibt sich die in Abb. 29 gezeigte Kristallitgrößenverteilung. Es errechnet sich damit eine mittlere Kristallitgröße von 72 nm, die sich etwa um den Faktor 2 gegenüber der durch Röntgenbeugung (38 nm) erhaltenen unterscheidet. Zu beachten ist allerdings, daß die Verteilung nicht symmetrisch ist und offensichtlich im Bereich großer Kristallite noch ein Nebenmaximum besitzt. Ähnliche Effekte werden auch von anderen Autoren /94,102, 103/ beobachtet.

Das TEM bietet zusätzlich die Möglichkeit, an den Filmen Elektronenbeugung durchzuführen. Wegen der sehr kleinen Beugungswinkel liegen die reflektierenden Netzebenen fast parallel zum Primärstrahl. Flächen, für die die Braggsche Gleichung erfüllt ist, erzeugen in der Ebene der Objektivaperturblende ein Beugungsbild. Je nach Größe des untersuchten Bereiches erhält man ein Ring- oder Punktdiagramm. Abb. 30 zeigt ein durch Feinbereichsbeugung entstandenes Ringdiagramm, das durch die Bestrahlung einer Vielzahl von Kristalliten zustande gekommen ist. Dazu wird mit einer Sektorblende eine Filmfläche von 100 µm Durchmesser ausgewählt und zur Beugung gebracht. Es ist deutlich die polykristalline Struktur der Silberfilme zu erkennen. Die Indizierung der einzelnen Ringreflexe ist in Abb. 30 angegeben, in Tab. 6 sind die, nach der für die Elektronenbeugung gültigen Gleichung

(29)

$$R d = L \lambda$$

R/mm	$d/10^{-10}\text{m}$	$d_{\text{Lit}}/10^{-10}\text{m}$	I_{rel}	hkl
11,9	2,358	2,359	100	111
13,75	2,041	2,044	40	200
19,4	1,446	1,445	25	220
22,75	1,233	1,231	26	311
23,75	1,181	1,180	12	222
27,5	1,020	1,022	4	400
29,9	0,938	0,938	15	331
30,7	0,914	0,914	12	420
33,65	0,834	0,834	13	422

Tab. 6 Auswertung des Ringdiagramms (Abb. 30) und Literaturvergleich /104/

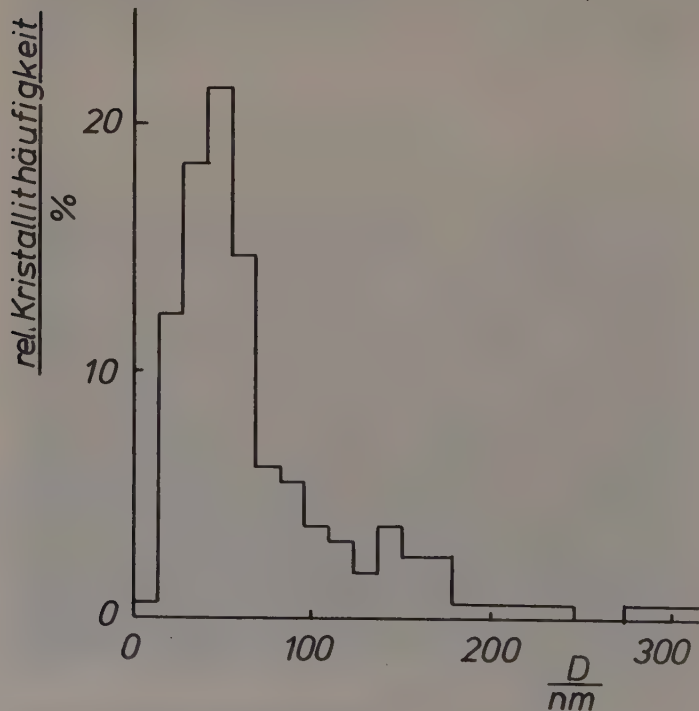


Abb. 29 Kristallitgrößenverteilung eines 38 nm dicken Silberfilms

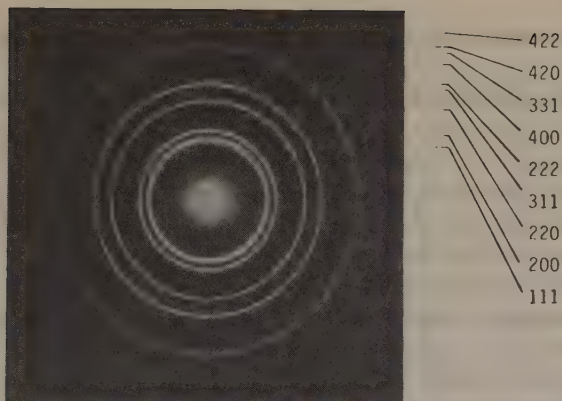


Abb. 30 Elektronenbeugung am Silberfilm (Ringdiagramm)

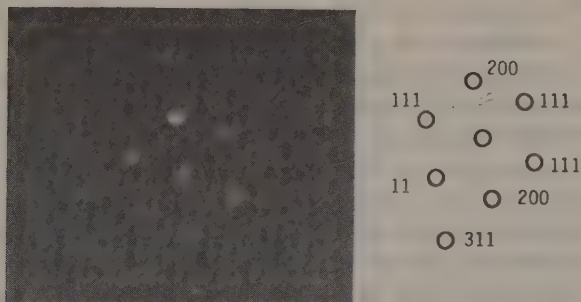


Abb. 31 Einkristall-Beugungsbild, Zonenachse $[011]$

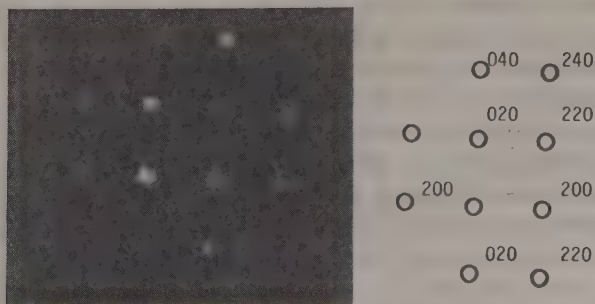


Abb. 32 Einkristall-Beugungsbild, Zonenachse $[001]$

mit dem Radius R der Beugungsringe am Film, der Kamera-länge L und der Wellenlänge λ des Elektronenstrahls erhaltenen Netzebenenabstände d mit den Werten aus der ASTM-Kartei /104/ verglichen. Dabei wurde für die Kamera-konstante $L\lambda = 28,07 \text{ mmÅ}$ (ergibt sich aus einer Eichmes-sung) eingesetzt. Es ergibt sich eine vollständige Über-einstimmung mit den aus einer Pulveraufnahme erhaltenen Werten.

Abb. 31 und 32 stellen zwei Punktdiagramme dar, die durch Mikrobeugung entstanden sind. Dazu wird ein Filmbereich von nur 40 nm Durchmesser ausgeblendet. Für beide Aufnah-men wurde jeweils ein sehr großer Kristallit ausgewählt. Neben den Abbildungen ist das entsprechende schematische Beugungsbild mit den indizierten Reflexen dargestellt. Für Abb. 31 ergibt sich damit, daß die Zonenachse nach $[011]$ orientiert ist, d.h., daß die (011) -Ebene senkrecht zum Primärstrahl liegt, im Falle der Abb. 32 die (001) -Ebene. Wegen der relativ stark verbreiterten Reflexe wurde auf eine Berechnung der Gitterkonstanten aus den Abständen verzichtet.

Die Ergebnisse der Elektronenbeugung stehen nicht im Gegen-satz zu den Röntgenuntersuchungen, die eine (111) -Vorzugs-orientierung erkennen ließen. Bei den Punktdiagrammen wurde nämlich ein einziger Kristallit ausgewählt, der in Reflexionsstellung angeordnet war, während die Röntgen-beugung über sehr viele Kristallite mittelt. Diese (111) -Vorzugsorientierung läßt sich auch dem Ringdiagramm in Abb. 30 entnehmen, wo ebenfalls eine Mittelung über sehr viele Kristallite wirksam ist.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß nach dem Abheben des Films von der Unterlage keine genaue Aussage über die in der Probenhalterung vorliegende Orientierung des Films mehr möglich ist. Außerdem sind aus der hier besprochenen Vorzugsorientierung natürlich nicht ohne weiteres Rück-schlüsse auf die für die Adsorption relevanten Oberflächen-orientierungen möglich.

5.2. Wechselwirkung der Silberfilme mit Sauerstoff

5.2.1. Meßergebnisse der Adsorption bei 298 K und 77 K

Für die Sauerstoffadsorption bei 298 K wurden in Abb. 33 die aus den Elektronenausbeuten berechneten Werte $\log I/T^2$ als Funktion von $h\nu/kT$ für die einzelnen Zugaben aufgetragen und nach dem in Abschnitt 4.3.2. beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die Koordinaten der eingezeichneten Kreuze zeigen mit zunehmender Belegung eine Verschiebung des Austrittspotentials zu höheren Werten.

Die Punkte lassen sich in einem gewissen Energiebereich gut mit der theoretischen Fowler-Kurve zur Deckung bringen, liegen aber bei größerem Abstand von der Grenzfrequenz deutlich unterhalb der Kurve. Das wurde für Silber und Kupfer bereits von anderen Autoren beschrieben [36,50,105/ und dort auf eine Frequenzabhängigkeit der Austrittstiefe der Elektronen zurückgeführt. Der Wechselwirkungskoeffizient α sollte bei Lichtquanten höherer Energie, die auch tiefer liegende Elektronen auslösen können, kleiner sein und damit ein Abflachen der Kurven bewirken.

Im gleichen Energiebereich, in dem sich die Meßwerte mit den Fowler-Kurven zur Deckung bringen lassen, ist auch der lineare Zusammenhang nach Gleichung (25) erfüllt, oberhalb ergibt sich eine charakteristische Abknickung der Geraden (Abb. 34). In Abb. 35 ist die Belegungsabhängigkeit der aus Achsenabschnitt und Steigung der Geraden erhaltenen Austrittspotentiale und Mengenkonstanten dargestellt. Zusätzlich wurde die relative Widerstandsänderung mit eingezeichnet. Die Meßpunkte entsprechen dem jeweiligen Endwert nach einer Zugabe. Dieser wurde bei den ersten vier bis fünf Zugaben sehr schnell (nach maximal 1 min), bei weiteren Zugaben aber nach relativ langen Zeiten (bis zu 1 Std.) erreicht. Darüber wird ausführlich in einem späteren Abschnitt berichtet.

Die Belegung wird angegeben in der pro cm^2 geometrischer Oberfläche adsorbierten Zahl von Sauerstoffmolekülen. Sie

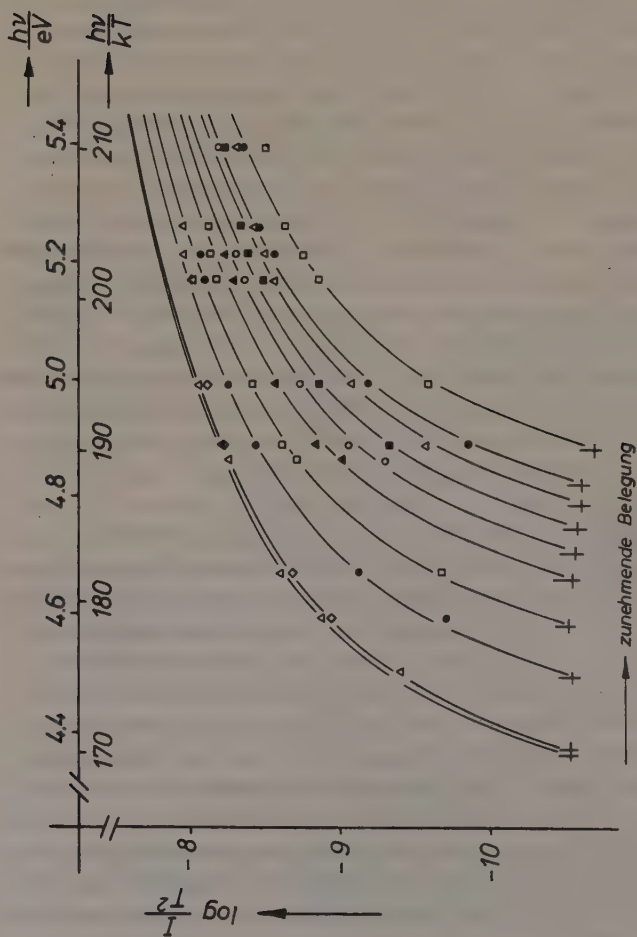


Abb. 33 Fowler-Kurven für die Adsorption von Sauerstoff an Silber bei 298 K (Silberfilm 8)

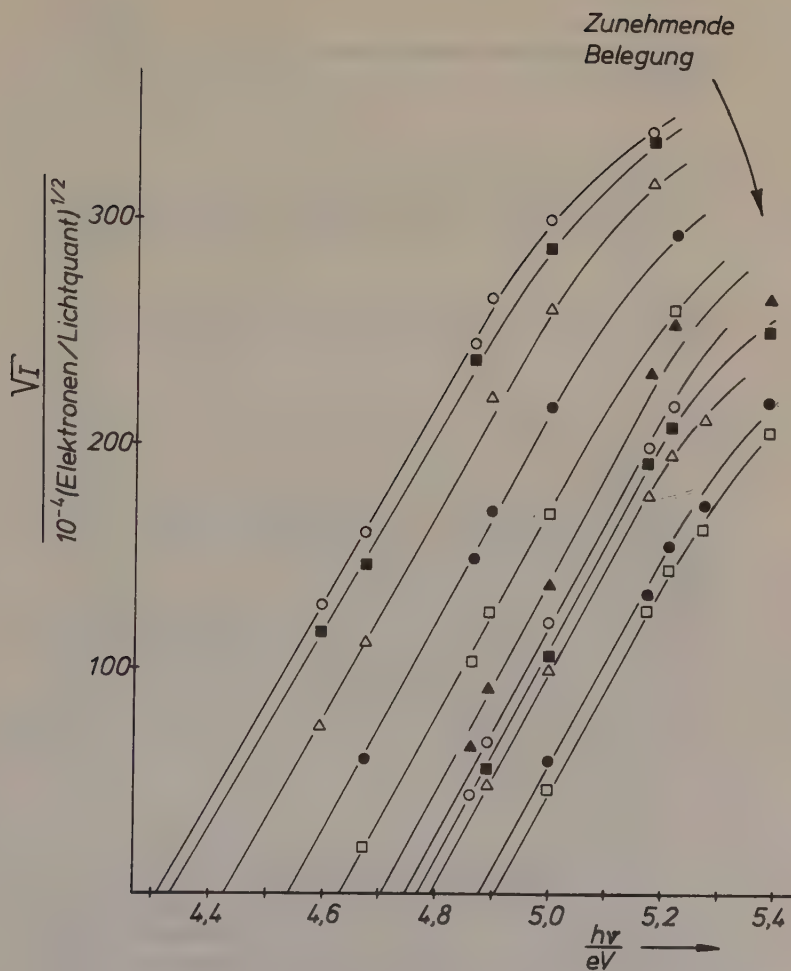


Abb. 34 Fowler-Geraden für die Adsorption von Sauerstoff an Silber bei 298 K (Film 5)

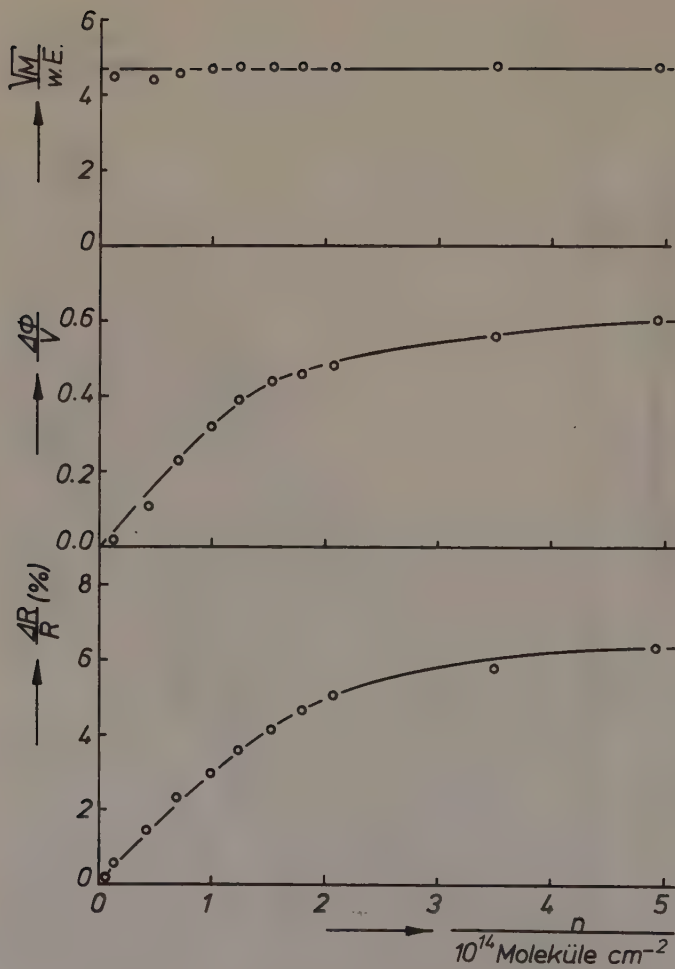


Abb. 35 Belegungsabhängigkeit von $\sqrt{M}$, $\Delta \phi$ und $\Delta R/R$ bei Adsorption von Sauerstoff an Silber bei 298 K (Film 5)

läßt sich bei den kugelförmigen Meßzellen (II, III) aus der Zahl der zugegebenen Teilchen, der Filmfläche und dem Gleichgewichtsdruck nach der Zugabe bestimmen. Die Rauigkeit der Filme, die zu einer Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Fläche führen würde, ist nicht berücksichtigt worden.

Austrittspotential und Widerstand nehmen zunächst linear bis zu einer Belegung von etwa $1,3 \cdot 10^{14}$ O_2 -Moleküle/cm² zu, um dann in einen Sättigungswert überzugehen. Diese Sättigungswerte $\Delta\phi_{\max}$ und $\Delta R/R|_{\max}$ sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Die Mengenkonzstante zeigt über den ganzen Bereich etwa einen konstanten Wert oder eine geringe Abnahme mit steigender Belegung.

Für die Sauerstoffadsorption bei 77 K sind die entsprechenden Fowler-Geraden in Abb. 36 dargestellt, die sich daraus ergebende Belegungsabhängigkeit von Austrittspotential und Mengenkonzstante und die relative Widerstandsänderung in Abb. 37. Die Meßwerte weisen einen der Adsorption bei 298 K vergleichbaren Verlauf auf, doch war im Vergleich zur Adsorption bei Raumtemperatur eine längere Zeit notwendig, um den Endwert nach einer Zugabe zu erreichen. In Abb. 36 ist eine gewisse Abhängigkeit der Mengenkonzstante des unbelegten Films von der Meßtemperatur zu erkennen, die aber nicht systematisch untersucht wurde.

5.2.2. Diskussion des Widerstandsverhaltens

Die relative Widerstandsänderung zeigt bei kleinen Belegungen für beide Temperaturen zunächst einen linearen Anstieg, um dann in einen Sättigungswert überzugehen. Setzt man den Gesamtwiderstand des Films ρ_g entsprechend der Matthiesschen Regel aus dem Widerstand des reinen Films ρ und einem durch die Sauerstoffadsorption entstehenden Zusatzwiderstand $\Delta\rho$ zusammen, so gilt

Film-Nr.	d/nm	ϕ/V	$\Delta\phi_{\max}/V$	$\Delta R/R _{\max}$	$\Delta\rho_{\max}/\mu\Omega\text{cm}$	T_{ad}/K
2	21,6	-	-	0,100	1,66	298
3	24,9	4,45	0,51	0,094	0,96	298
4	23,6	4,45	0,49	0,068	0,42	298
5	59,3	4,30	0,65	0,060	0,14	298
6	46,4	4,30	0,61	0,065	0,22	77
7	22,9	4,32	0,54	0,092	0,65	77
8	32,6	4,36	0,54	0,115	1,38	298
9	37,1	4,36	0,53	0,087	0,50	77
16	57,0	4,40	0,45	-	-	298

Tab. 7 Sauerstoffadsorption an Silberfilmen

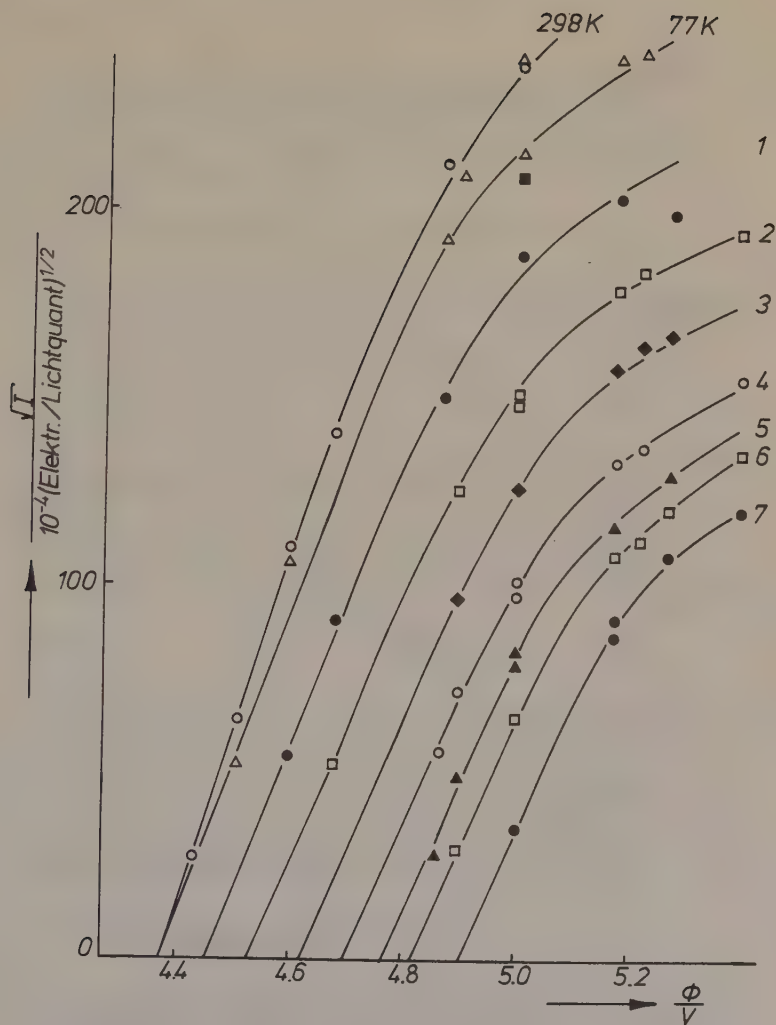


Abb. 36 Fowler-Geraden für die Adsorption von Sauerstoff an Silber bei 77 K (Film 9), 1 - 7 zunehmende Belegung

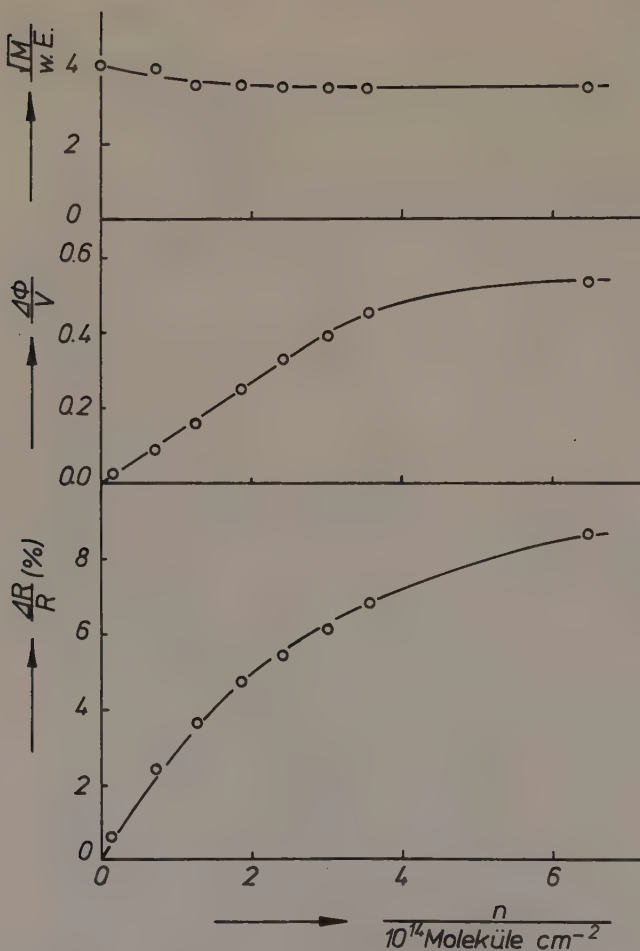


Abb. 37 Belegungsabhängigkeit von $\sqrt{M}$, $\Delta\Phi$ und $\Delta R/R$ bei Adsorption von Sauerstoff an Silber bei 77 K (Film 9)

$$(30) \quad \rho_g = \rho + \Delta\rho$$

Die adsorbierten Teilchen wirken dabei als zusätzliche Streuzentren für die Leitungselektronen und man erhält damit einen, der Streuung an Fremdatomen im Metall entsprechenden Ausdruck /73/

$$(31) \quad \Delta\rho = \rho_o l_o A \frac{n}{d}$$

mit ρ_o = spezifischer Widerstand des kompakten Materials

l_o = mittlere freie Weglänge

A = effektiver Streuquerschnitt

und damit einen linearen Zusammenhang mit der Zahl der adsorbierten Teilchen n .

Legt man die Gültigkeit einer einfachen Streutheorie /73/, also planparallele Filme ohne Oberflächenrauigkeit, zugrunde, dann wird durch die Adsorption der Anteil p der spiegelnd reflektierten Leitungselektronen an der Filmoberfläche mit steigender Belegung abnehmen und man erhält

$$(32) \quad \Delta\rho(n) = - \frac{3}{8} \frac{\rho_o l_o}{d} \Delta p(n)$$

Da p nur Werte zwischen Null und 1 annehmen kann und die Adsorption nur an der Grenzschicht Film-Vakuum erfolgt, ergibt sich für $\Delta\rho$ eine maximale Änderung von $-0,5$, wenn die Elektronen vor der Belegung völlig spiegelnd und bei Vollbelegung total diffuse Streuung erfahren. Daraus folgt für die maximale Änderung

$$(33) \quad \Delta\rho_{\max} = \frac{3}{16} \frac{\rho_o l_o}{d}$$

Für eine Überprüfung dieser Beziehung ermittelt man die experimentellen Werte nach

$$(34) \quad \Delta\rho_{\max} = \rho \frac{\Delta R}{R} \Big|_{\max}$$

aus der relativen Widerstandsänderung. Sie sind in Abb. 38 in einer doppeltlogarithmischen Darstellung gezeigt. Nach

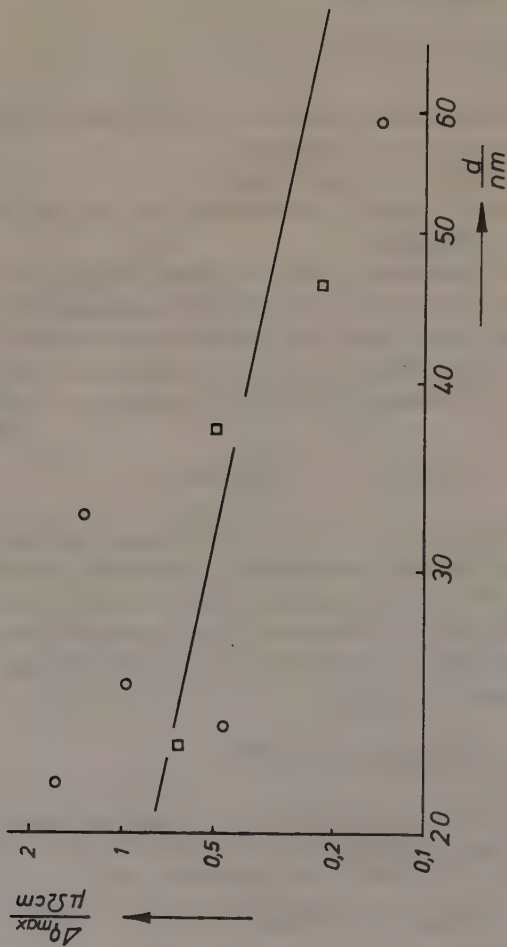


Abb. 38 Abhängigkeit der maximalen Widerstandserhöhung von der Schichtdicke (O 298 K, □ 77 K); Gerade berechnet nach Gleichung (33).

Gleichung (33) erwartet man eine Gerade mit der Steigung -1 , die unter Verwendung von $\rho_{010} = 8,3 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2 / 106$ in Abb. 38 eingezeichnet ist. Wegen der bereits in Abschnitt 5.1.1. beschriebenen Oberflächenrauigkeit weisen die Meßwerte allerdings eine starke Streuung auf, jedoch können die Widerstandsänderungen mit der einfachen Streutheorie qualitativ richtig beschrieben werden, wenn man $p = -0,5$ zugrunde legt.

Die von anderen Autoren /107 -112/ gemessenen relativen Widerstandsänderungen sind von ähnlicher Größenordnung, allerdings kann wegen der fehlenden Schichtdickenangaben der Silberfilme ein genauerer Vergleich nicht vorgenommen werden.

5.2.3. Diskussion der Austrittspotentialänderung

5.2.3.1. Abhängigkeit von Schichtdicke und vom Austrittspotential der reinen Filme

Für beide Adsorptionstemperaturen liegt die maximale Austrittspotentialänderung, wie in Tab. 7 zusammengestellt, im Bereich von 0,45 bis 0,65 V. Ebenso wie beim Austrittspotential der reinen Silberfilme läßt sich auch bei $\Delta\phi_{\text{max}}$ keine Schichtdickenabhängigkeit ablesen, wie sie z.B. für das System Cu/CO beobachtet wurde /13/.

Dagegen scheint $\Delta\phi_{\text{max}}$ eine Funktion des Austrittspotentials der unbelegten Filme zu sein. Das ist der Abb. 39 zu entnehmen. Filme mit niedrigem Austrittspotential zeigen dabei große Austrittspotentialänderungen bei Sauerstoffadsorption. Dies steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen bei der Adsorption von CO an auf Si(111)-Einkristallen aufgedampften Silberfilmen /36/ und der Adsorption von Xe an Nickel /113/. Das Verhalten kann auf der Grundlage des bereits häufig erwähnten Modells von Smoluchowski /81,113/ verstanden werden: an Filmen großer Rauigkeit, d.h. kleinem ϕ , ergeben sich große $\Delta\phi$ -Werte bei der Sauerstoffadsorption, Filme mit

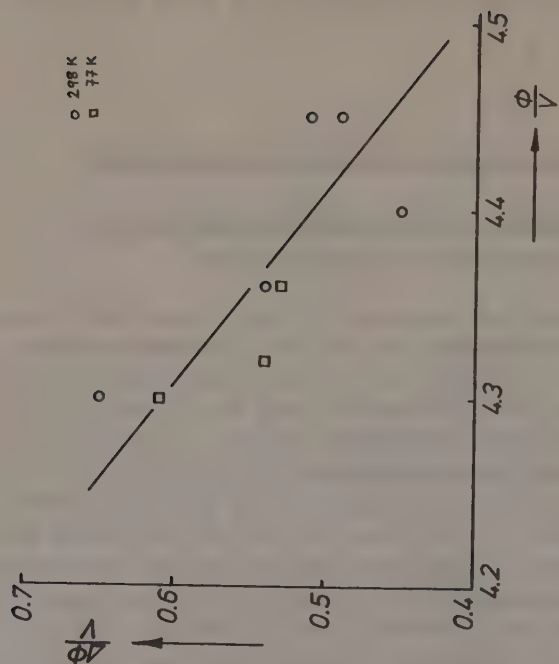


Abb. 39 Abhängigkeit der maximalen Austrittspotentialerhöhung vom Austrittspotential der unbelegten Silberfilme

geringerer Rauigkeit zeigen kleinere Änderungen. Allerdings bleibt anzumerken, daß verschiedene Autoren genau das umgekehrte Verhalten finden /114,115/.

5.2.3.2. Literaturvergleich

Einen Vergleich mit Literaturdaten für Austrittspotentialänderungen im System Silber-Sauerstoff gibt Tab. 8. Neben älteren Arbeiten, die unter sehr schlechten Vakuumbedingungen durchgeführt wurden, steht zum Vergleich an aufgedampften Silberfilmen nur die Arbeit von Murgulescu und Vass /27/ zur Verfügung. Bei beiden Adsorptionstemperaturen liegen die Werte wesentlich höher (1,2 und 1,5 V) als in der vorliegenden Arbeit. Der Grund für diese Abweichungen ist darin zu suchen, daß die Autoren die Methode der raumladungsbegrenzten Diode zur Messung der Austrittspotentialänderung verwendet haben und dabei ein Einfluß der glühenden Kathode auf die Zusammensetzung der Gasphase nicht auszuschließen ist.

Zusätzlich kann, da Angaben über die Struktur unserer Filme vorliegen, auch bezüglich unterschiedlich orientierter Silbereinkristalle ein Vergleich vorgenommen werden. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich dabei mit den von Engelhardt /116/ und von Rovida /117/ angegebenen Werten für die Adsorption an Ag(110)-Einkristallflächen bei Raumtemperatur. In beiden Arbeiten wird der Endwert bei maximaler Belegung nach Ausbildung einer LEED-(2x1)-Überstruktur erhalten. Ein ähnlicher $\Delta\phi$ -Wert wird von Buchmann /118/ aus feldelektronenmikroskopischen Untersuchungen (FEM) abgeleitet. Während die Literaturangaben bezüglich der Sauerstoffadsorption an Ag(110) relativ gut übereinstimmen, werden für die Austrittspotentialänderungen an Ag(111) und Ag(100)-Einkristallen voneinander stark abweichende Ergebnisse mitgeteilt. Engelhardt /116/ gibt für gut getemperte und saubere (111)-Einkristalle 0,02 - 0,04 V an, die bei stärkerer Fehlorientierung bis auf 0,45 V ansteigen können.

Probe	$\Delta\phi/V$	T_{ad}/K	Methode	Autor	Jahr	Zitat
Ag-Film	1,5	77	Diode	Murgulescu, Vass	1968	27
Ag-Film	1,2	298	Diode	Murgulescu, Vass	1968	27
Ag-Folie	0,2	510	stat. Kond.	Kummer	1959	120
Ag-Band	0,15	298	CPD	Lilov, Bliznakov, Syrner	1969	121
Ag (110)	0,83	300	CPD	Engelhardt	1975	116
Ag (110)	0,8	300	Gegenfeld	Rovida, Pratesi	1975	117
Ag (110)	0,6	320	FEM	Buchmann	1979	118
Ag (111)	0,02-0,04	300	CPD	Engelhardt	1975	116
Ag (111) fenlorient.	0,2-0,45	300	CPD	Engelhardt	1975	116
Ag (111)	0,4	298	photoel.	Dweydari, Mee	1973	93
Ag (111)	0,25	450	Gegenfeld	Rovida	1974	119
Ag (111)	0,8	320	FEM	Buchmann	1979	118
Ag (100)	0,3	413	CPD	Engelhardt	1975	116
Ag (100)	0,6	320	FEM	Buchmann	1979	118

Tab. 8 Austrittspotentialänderung durch Sauerstoffadsorption an Silber

Das entspricht dem mit der photoelektrischen Methode bestimmten Wert von Dweydari /93/. Rovida /119/ gibt einen Wert von 0,25 V bei 450 K an, während von Buchmann 0,8 V ermittelt werden. Bei der (100)-Fläche zeigt sich in der Arbeit von Engelhardt /116/ eine starke Temperaturabhängigkeit, die auf verschiedene adsorbierte Sauerstoffspezies zurückgeführt wird.

Wie in Abschnitt 5.1.3. beschrieben, besitzen unsere Filme eine (111)-Fasertextur, TEM- und REM-Aufnahmen weisen auf eine beträchtliche Oberflächenrauigkeit hin. Damit wird die gute Übereinstimmung der von uns bestimmten Werte für polykristalline Silberfilme bei Raumtemperatur mit den Austrittspotentialänderungen an den fehlorientierten Ag(111)-Flächen /93,116/ verständlich.

Für die Adsorptionstemperatur bei 77 K liegen keine entsprechenden Austrittspotentialmessungen an Einkristallen vor.

5.2.3.3. Unterschiedliches Adsorptionsverhalten bei 77 K und 298 K

Obwohl bei beiden Temperaturen die Messung prinzipiell den gleichen Kurvenverlauf für die Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials ergab, zeigen sich im Adsorptions- und Desorptionsverhalten große Unterschiede. In Abb. 40 sind einmal die Fowler-Geraden für die unbelegten Filme sowie die nach Vollbelegung mit Sauerstoff bei 77 K und 298 K erhaltenen Geraden eingezeichnet. Mehrstündiges Evakuieren im 10^{-9} mbar-Bereich bei 298 K verringert dabei das Austrittspotential des bei Raumtemperatur mit Sauerstoff belegten Filmes nur wenig. Wird dagegen der Film nach der Sauerstoffadsorption bei 77 K auf Raumtemperatur aufgewärmt und gleichzeitig die Gasphase abgepumpt, so wird das Austrittspotential deutlich erniedrigt, erreicht jedoch nicht ganz den Wert des unbelegten Silberfilms. Abpumpen bei 77 K ergibt keine Veränderung. Dieses Ver-

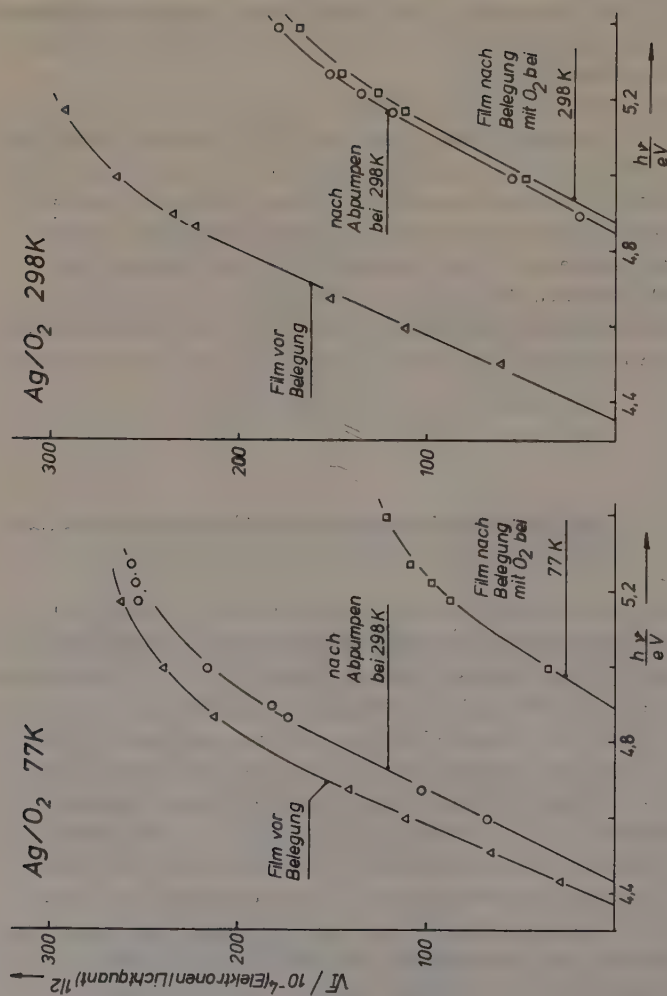


Abb. 40 Unterschiedliches Desorptionsverhalten der bei 77 K und 298 K mit Sauerstoff belegten Silberfilme

halten wurde mehrfach reproduziert, die entsprechenden Austrittspotentialänderungen $\Delta\phi_{\text{des}}$ sind in Tab.9 zusammengestellt. Besonders deutlich werden die Verhältnisse, wenn die Tieftemperatur- und die Raumtemperaturadsorption am gleichen Film ausgeführt werden. Das ist in Abb. 41 für den Film 9 dargestellt. Der bei 298 K aufgedampfte Film (a) mit einem Austrittspotential von 4,36 V wird auf 77 K abgekühlt (b) und mit Sauerstoff belegt (c). Es ergibt sich eine Erhöhung um 0,54 V. Nach Abpumpen der Gasphase, Aufwärmen auf Raumtemperatur und mehrstündigem Evakuieren (P) erniedrigt sich das Austrittspotential um 0,46 V (d). Sauerstoffzugabe bei Raumtemperatur führt zu einer entsprechenden Zunahme (e), Evakuieren bei der gleichen Temperatur aber nur zu einer relativ kleinen Abnahme von 0,09 V (f). Erwärmen des Films ergibt eine weitere Erniedrigung (g). Wegen der ab etwa 370 K einsetzenden Koagulation der auf Glas aufgedampften Filme kann hier die vollständige Desorption des Sauerstoffs nicht untersucht werden.

Zur Interpretation der geschilderten Effekte soll zunächst ein kurzer Überblick über die zur Zeit in der Literatur diskutierten Zustände des adsorbierten Sauerstoffs an Silber gegeben werden. Diese Angaben beziehen sich auf Silber in den unterschiedlichsten Formen, angefangen von Einkristallen und Filmen, die unter UHV-Bedingungen untersucht wurden, über Drähte und Folien, nach bestimmten Verfahren gereinigt, bis zu Silber-Trägerkatalysatoren auf verschiedenen Substraten.

Bei höheren Temperaturen werden von Kilty /122/, Smeltzer /123/, Czanderna /114 - 127/ und Ostrowski /128/ auf bis zu drei unterschiedlich adsorbierte Sauerstoffarten geschlossen. Janssen /129/ kann mit FEM-Untersuchungen nachweisen, daß sowohl atomar als auch molekular adsorbierter Sauerstoff vorliegt. Clarkson und Cirillio /130/ erhalten mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) Hinweise auf eine paramagnetische O_2^- -Spezies von etwa 0,02 % der Monoschicht bei Raumtemperatur. Die gleiche Spezies wird auch von Haul und Hermerschmidt /131,132/ an Silber-Zeo-

Film-Nr.	Φ/V	T_{ad}/K	$\Delta\Phi_{max}/V$	T_{des}/K	$\Delta\Phi_{des}/V$
4	4,45	298	+ 0,50	298	- 0,03
5	4,30	298	+ 0,64	298	- 0,10
8	4,36	298	+ 0,54	298	- 0,06
7	4,32	77	+ 0,54	298	- 0,37
9	4,36	77	+ 0,52	298	- 0,46

Tab. 9 Desorptionsverhalten des Sauerstoffs

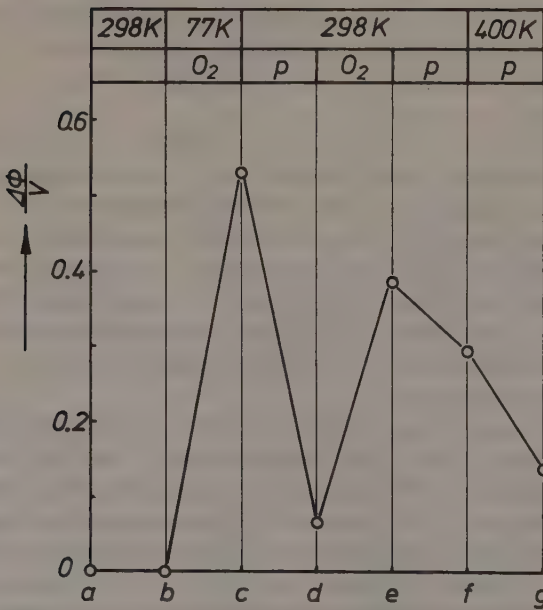


Abb. 41 Austrittspotentialänderungen bei Adsorption und Desorption bei unterschiedlichen Temperaturen (Silberfilm 9), vgl. Text.

lithen gefunden. Die Existenz einer ebenfalls paramagnetischen O^- -Spezies kann von ihnen nicht bestätigt werden. Drei unterschiedliche 1s-Bindungsenergien, die von Joyner /20/ mit der XPS-Methode an Silberfolien gemessen wurden, lassen sich einer atomaren, einer molekularen und einer im Volumen gelösten Sauerstoffart zuordnen. Haul und Mitarbeiter /41, 133 - 135/ können ebenfalls diese drei Zustände aus thermischen Desorptionsspektren ableiten. Allerdings kommt es erst nach mehreren TDS-Zyklen zur deutlichen Ausbildung der entsprechenden Peaks bei 420, 610 und 770 K. Aus LEED- und Desorptionmessungen leiten Menzel und Mitarbeiter /116, 136, 137/ eine dissoziative Adsorption über einen schwach gebundenen Precursor-Zustand ab, der als Sauerstoffmolekül aufzufassen ist.

Dieser kurze Überblick zeigt, daß bei höherer Temperatur mit einer Adsorption mehrerer Sauerstoffspezies gerechnet werden muß, wobei dem verwendeten Adsorbens eine große Bedeutung zukommt. Für einen Vergleich mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kommen daher nur Ergebnisse in Frage, die an sauberen Oberflächen unter UHV-Bedingungen gewonnen wurden. Übereinstimmend wird von den verschiedenen Autoren /116, 117, 138/ bei höherer Temperatur (>200 K) eine dissoziative Sauerstoffadsorption mit einem Desorptionsspeak bei etwa 590 K angegeben. Gerade in letzter Zeit sind mehrere Arbeiten veröffentlicht worden, in welchen auch über Messungen bei tiefen Temperaturen berichtet wird. Barteau und Madix /26, 138/ erhalten nach Adsorption unterhalb 150 K ein weiteres Desorptionsmaximum bei 190 K, dessen relative Höhe, verglichen mit dem Peak bei 590 K, von Sauerstoffdruck und der Adsorptionstemperatur abhängt. Sie weisen mit Isotopenaustauschexperimenten nach, daß auch bei Temperaturen unterhalb 150 K ein Teil des adsorbierten Sauerstoffs dissoziiert, also atomarer Sauerstoff nicht erst auf die Temperaturerhöhung bei der Desorption zurückzuführen ist. Da keine geordnete LEED-Struktur bei tiefen Adsorptionstemperaturen nachzuweisen ist, nehmen die Autoren eine statistische Verteilung nicht beweglicher atomarer und

molekularer Spezies an.

Backx et al. /139/ haben die Sauerstoffadsorption an Ag(110) mit Hilfe der hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und temperatur-programmierter Desorption (TDS) untersucht. Wird Sauerstoff unterhalb 170 K adsorbiert, werden nur zwei Banden bei 30 und 78 meV gefunden, die der Sauerstoff-Metall- und der Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung zugeordnet werden. Erst oberhalb dieser Temperatur ergibt sich ein neuer Peak bei 39 meV. Er entspricht der Sauerstoffatom-Metall-Schwingung und wird auch bei 293 K oder 493 K gefunden. Ab 173 K beginnen die Sauerstoffmoleküle also zu dissoziieren und teilweise zu desorbieren. Die Desorption ist dabei vom Belegungsgrad abhängig. Erst bei 583 K desorbiert schließlich der atomar adsorbierte Sauerstoff. Aus den EELS-Untersuchungen wird außerdem abgeleitet, daß der adsorbierte molekulare Sauerstoff parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist.

Der bei 77 K an den Silberfilmen adsorbierte Sauerstoff liegt also, in Übereinstimmung mit den genannten Literaturdaten, praktisch vollständig in molekularer Form vor. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur findet Desorption und teilweise auch Dissoziation in Sauerstoffatome statt, die bewirken, daß das Austrittspotential nicht ganz auf den Wert des reinen, unbelegten Silberfilms abnimmt. Wird Sauerstoff bei Raumtemperatur zugegeben, so erfolgt eine dissoziative Adsorption. Die geringe Abnahme des Austrittspotentials bei längerem Evakuieren kann auf kleine Anteile von schwach gebundenem, eventuell molekularem Sauerstoff zurückgeführt werden.

Weitere Hinweise auf unterschiedliche Sauerstoffzustände bei den verschiedenen Meßtemperaturen liefert das zeitliche Verhalten bei der Adsorption. Bei den einzelnen Zugaben wurde die zeitliche Änderung des Photoelektronenstroms bei einer bestimmten Wellenlänge direkt mit dem x-t-Schreiber registriert, bei Raumtemperatur auch die Widerstandsänderung.

In Abb. 42 und 43 sind die relativen Änderungen des Photoelektronenstroms für die Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur und bei 77 K aufgezeichnet. Während die Adsorption bei 298 K bei den ersten fünf Zugaben (jeweils $1,4 \cdot 10^{16}$ O₂-Moleküle) bereits nach einer Minute einen Endwert erreicht, wird bei höheren Belegungen erst nach mehreren Minuten ein zeitlich konstanter Photoelektronenstrom erhalten.

Diese Zeiten sind bei der Adsorption bei 77 K noch wesentlich höher. Hier wird bereits bei der 2. Zugabe eine Wartezeit von über 10 Minuten notwendig, die sich bei den letzten Zugaben auf über eine Stunde ausdehnt.

In Abb. 44 wurde zur weiteren Verdeutlichung dieses Sachverhaltes die Größe $d(\Delta J / \Delta J_{\max}) / dt|_{t \rightarrow 0}$, d.h. die Anfangssteigung der Kurven aus Abb. 42 und 43, bezogen auf die maximale Änderung, gegen die jeweilige Belegung aufgetragen. Es ergibt sich für beide Temperaturen eine näherungsweise exponentielle Abnahme, wobei die Steigung im Fall $T_{\text{ad}} = 77$ K etwas kleiner zu sein scheint. Zusätzlich enthält die Abb. 44 die entsprechenden, aus der zeitlichen Abhängigkeit des Widerstandes nach $d(\Delta R / \Delta R_{\max}) / dt|_{t \rightarrow 0}$ berechneten Werte (Kreise; aus meßtechnischen Gründen nur für $T_{\text{ad}} = 298$ K registriert). Die aus den Photoströmen bzw. den Widerständen abgeleitete Kinetik unterscheidet sich praktisch nicht.

Ganz allgemein kann die Adsorptionsgeschwindigkeit dn/dt als Produkt aus einem Haftkoeffizienten s und der Zahl dN/dt der in einer bestimmten Zeit auf eine Fläche auftreffenden Teilchen angegeben werden /39/:

$$(35) \quad \frac{dn}{dt} = s \frac{dN}{dt}$$

oder durch Anwendung der kinetischen Gastheorie

$$(36) \quad \frac{dn}{dt} = s \frac{p}{\sqrt{2\pi} m k T}$$

Der Haftkoeffizient ist dabei von verschiedenen Parametern wie Belegungsgrad, Temperatur und Aktivierungsenergie ab-

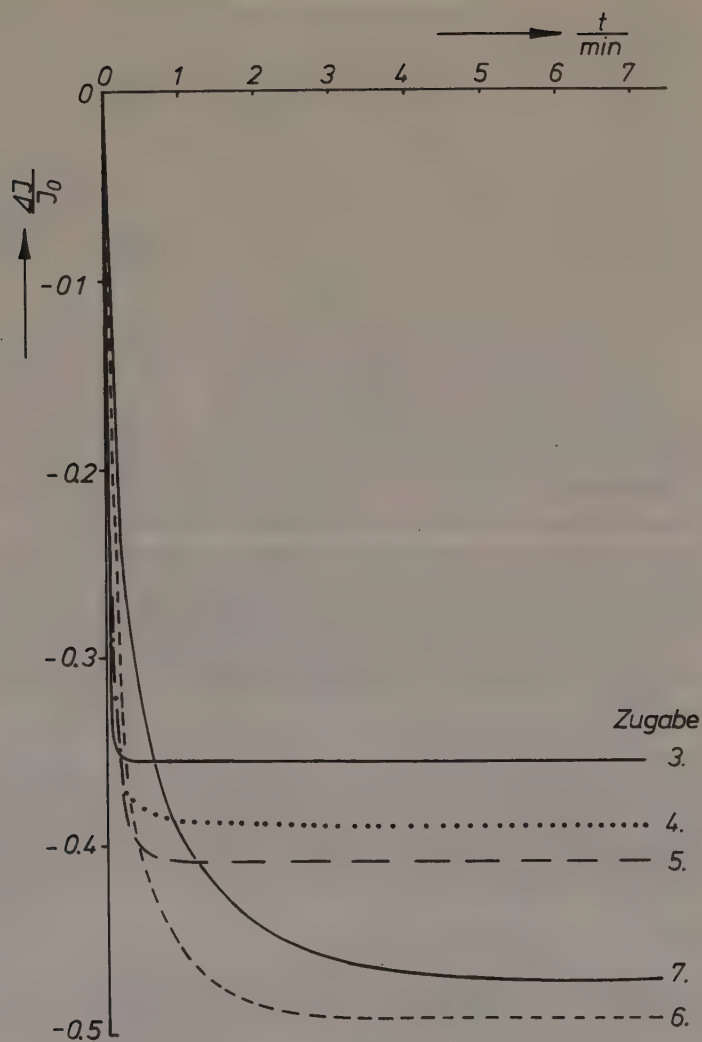


Abb. 42 Kinetik der Sauerstoffadsorption bei
298 K (Silberfilm 8); $h\nu = 4,992$ eV

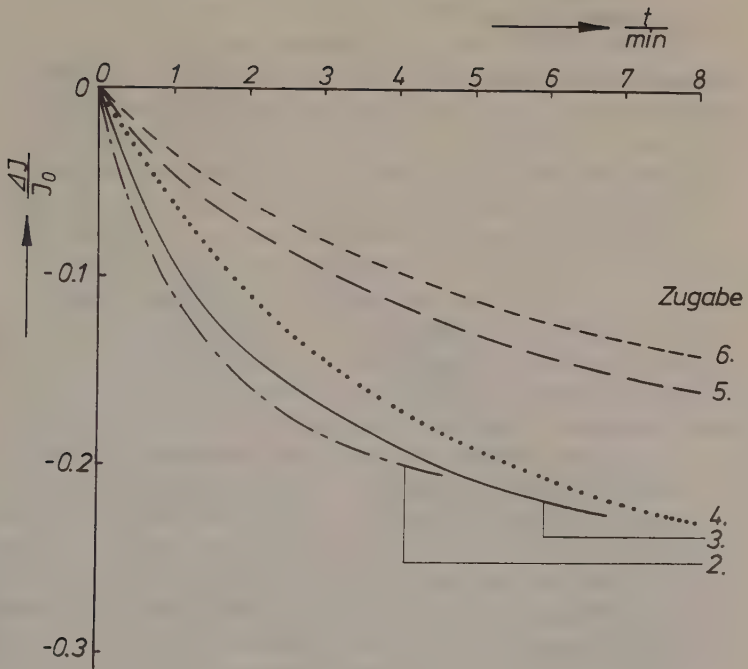


Abb. 43 Kinetik der Sauerstoffadsorption bei
77 K (Silberfilm 9); $h\nu = 4,992$ eV

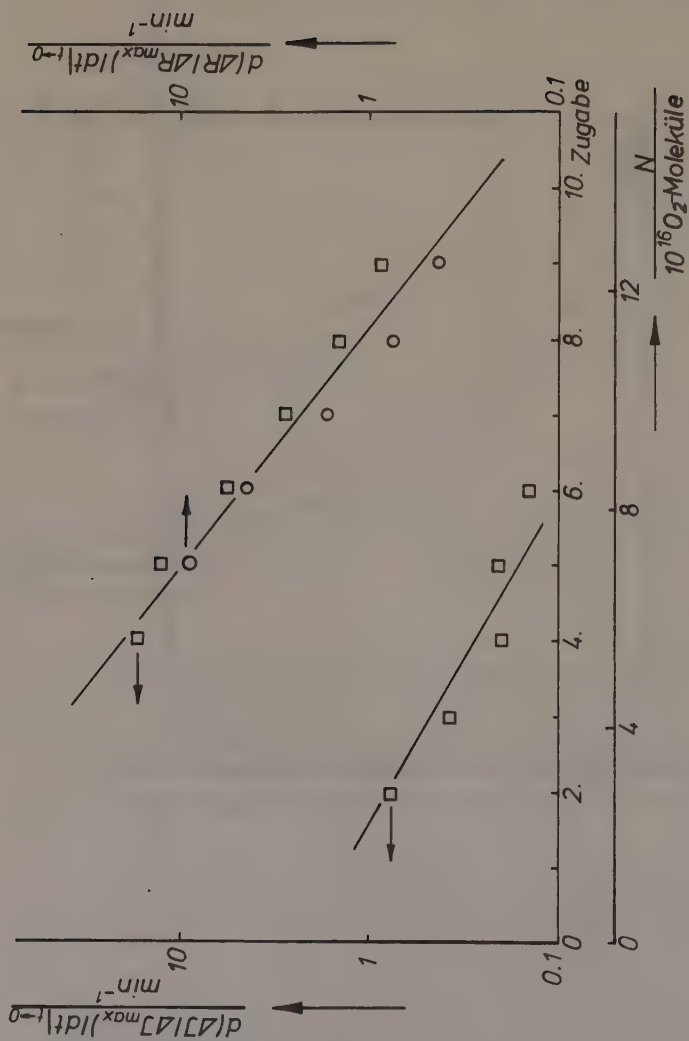


Abb. 44 Anfangssteigung der Photoelektronenstrom- und Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung

hängig und kann vereinfacht durch

$$(37) \quad s = \kappa(\theta) f(\theta) \exp(-E_a(\theta)/RT)$$

dargestellt werden. Dabei gibt $\kappa(\theta)$ den Kondensationskoeffizienten, $f(\theta)$ den Anteil der freien Oberfläche, $E_a(\theta)$ die notwendige Aktivierungsenergie und θ den Belegungsgrad, der nach $\theta = n/n_{\max}$ berechnet werden kann, an. Komplizierter wird der Ausdruck noch, wenn die Adsorption über verschiedene Zustände abläuft oder eine heterogene Oberfläche vorliegt. Es ist daher nicht möglich, (36) in geschlossener Form auszuwerten. Hier soll deshalb nur eine grobe Abschätzung des Haftkoeffizienten s durchgeführt werden und dann eine qualitative Erklärung des gefundenen Adsorptionsverhaltens gegeben werden.

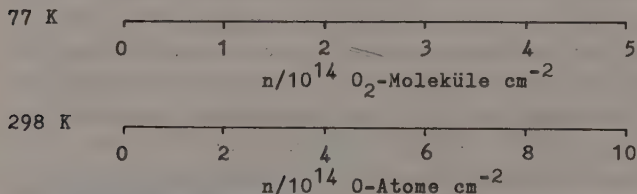
Die Expansion einer Sauerstoffampulle (20 cm^3) mit einem Druck von $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ in den Glasteil (3000 cm^3) ergibt, daß $4,5 \cdot 10^{16} \text{ O}_2$ -Moleküle in einer Sekunde auf einen cm^2 der Filmoberfläche auftreffen. Dieser Wert entspricht also dN/dt . Zur Berechnung der Adsorptionsgeschwindigkeit soll das Beispiel des Films 8, 4. Zugabe betrachtet werden. Mit der Anfangssteigung der Kinetik des Photostroms in Abb. 42 erhält man $d(\Delta J)/dt = 1,52 \cdot 10^{-12} \text{ As}^{-1}$. Durch Anwendung von (25) und (11) und der Belegungsabhängigkeit erhält man schließlich für die Adsorptionsgeschwindigkeit $dn/dt = 8 \cdot 10^{12} \text{ O}_2$ -Moleküle $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Damit ergibt sich nach (36) für den Haftkoeffizienten $s \approx 2 \cdot 10^{-4}$.

Dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig mit den Angaben anderer Autoren /24,26,116,140-144/ überein, wenn man die Abnahme mit steigender Belegung berücksichtigt. Allerdings ergeben sich gewisse Diskrepanzen bezüglich der Temperaturabhängigkeit. Aus den Abb. 42 und 43 ergibt sich, daß der Haftkoeffizient bei 77 K deutlich tiefer liegt als bei Raumtemperatur. Ähnliche Ergebnisse, wenn auch nicht so ausgeprägt, werden von Fromm /144/ erhalten. Andere Autoren dagegen /116,140/ berichten von einer Zunahme des Haftkoeffizienten mit steigender Temperatur.

Zur Deutung des Verhaltens muß ein aktivierter Adsorptionsschritt angenommen werden, der jedoch nicht in der bereits bei sehr tiefen Temperaturen /26/ ablaufenden Dissoziation zu suchen ist, sondern eventuell in einer aktivierten Oberflächenwanderung der Sauerstoffmoleküle an die entsprechenden Adsorptionsplätze. Das soll Abb. 45 an Hand eines Potentialdiagramms veranschaulichen. Sauerstoffmoleküle werden zunächst in einem Precursor-Zustand physisorbiert oder schwach chemisorbiert (a) und gelangen in einem aktivierten Schritt an einen geeigneten Adsorptionsplatz (b), wie er von verschiedenen Autoren /14,139/ z.B. für eine Ag(110)-Oberfläche beschrieben wird (Abb. 45 b). Dazu ist eine bestimmte Orientierung des Moleküls erforderlich und eine Oberflächendiffusion. Bei höherer Temperatur erfolgt dann die mit sehr kleiner Aktivierungsenergie ablaufende Dissoziation (c). Bei 77 K soll dagegen der Sauerstoff noch molekular chemisorbiert in Zustand (b) vorliegen /139/.

5.2.3.4. Untersuchung der Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials

Wie im letzten Abschnitt erläutert, wird bei 77 K der Sauerstoff molekular, bei 298 K atomar adsorbiert. Daher soll für die folgenden Betrachtungen die Abszisseneinteilung bei Abb. 37 für die Adsorption bei 77 K beibehalten werden, in Abb. 35 für 298 K gilt dann die nachstehende Einteilung:



Mit dieser Voraussetzung werden die gemessenen Kurven an Hand der in Abschnitt 4.2. angegebenen Gleichungen ausge-

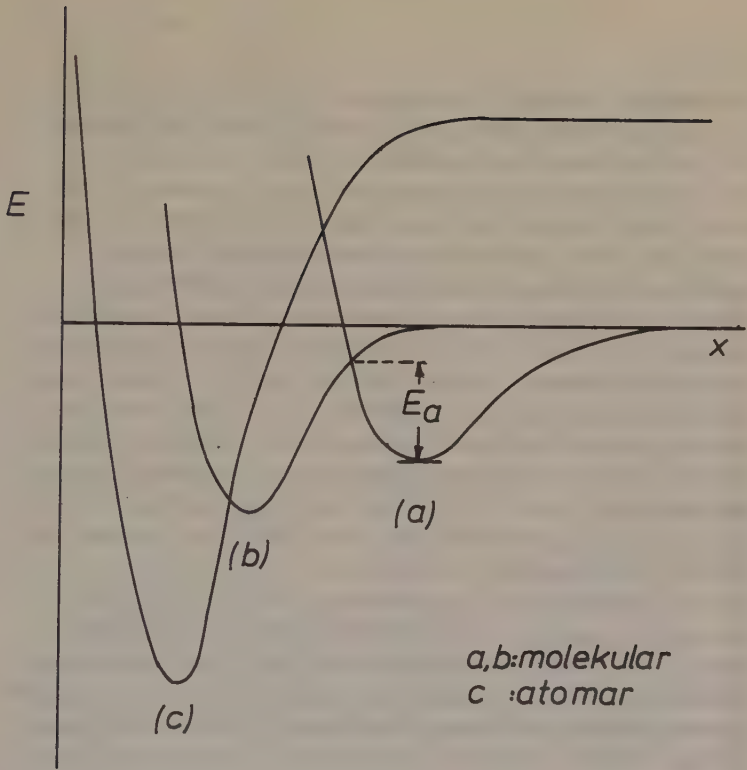


Abb. 45 a) Potentialkurven für die Sauerstoff adsorption an Silberfilmen

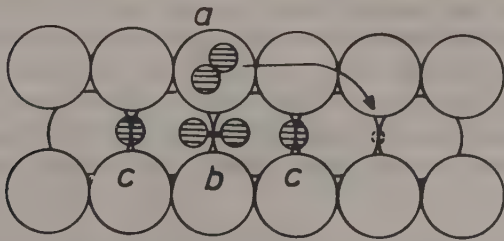


Abb. 45 b) Molekular und atomar adsorbierter Sauerstoff an Silberoberflächen

wertet.

Wie aus Abb. 35 und 37 hervorgeht, läßt sich der Anfangsbereich der Kurven sehr gut durch die Helmholtzgleichung (11) beschreiben. Das Dipolmoment ergibt sich dabei aus der Steigung der Geraden nach (12) mit $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ As/Vm. Tab. 10 zeigt die damit berechneten Werte für die einzelnen Filme und Adsorptionstemperaturen. Außerdem wurde die Belegung, in der ein linearer Zusammenhang zwischen Änderung des Austrittspotentials und Zahl der adsorbierten Teilchen besteht und der Beginn des Sättigungsbereiches angegeben. Dieser Wert ist für die atomare Sauerstoffadsorption ($4,7 \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm²) in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen anderer Autoren /116/. So wird z.B. für die maximale Belegung auf (110)-Einkristallen die Ausbildung einer (2x1)-Überstruktur angegeben, was bei $8,5 \cdot 10^{14}$ Ag-Atomen/cm² in dieser Fläche einen Wert von $4,25 \cdot 10^{14}$ O-Atomen/cm² ergibt.

Für die Adsorption von O₂-Molekülen sollte ein höherer Wert als in unserem Fall erwartet werden, da nach Backx et al. /139/ dafür dieselben Adsorptionsplätze angenommen werden. Allerdings ist wegen der sehr niedrigen Adsorptionsgeschwindigkeit der Endwert der Austrittspotentialänderung bei den relativ niedrigen Druckwerten in unserem Fall noch nicht erreicht.

Die erhaltenen Dipolmomente liegen in der gleichen Größenordnung wie der von Engelhardt /116/ angegebene Wert ($1,8 \cdot 10^{-30}$ Asm). Das Dipolmoment ist dabei wesentlich kleiner als bei Annahme einer ionogen adsorbierten O⁻-Spezies zu erwarten wäre. Dafür läßt sich bei einer Dipollänge von 0,12 nm ein Wert von $1,92 \cdot 10^{-29}$ Asm berechnen, der um den Faktor 10 größer ist. Daraus muß auf eine nur relativ kleine Ladungsverschiebung sowohl bei der molekular als auch der atomar adsorbierten Spezies geschlossen werden.

Die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen führt zu einer charakteristischen Abflachung der Kurven. Um dieses Verhalten zu diskutieren, sollen die bereits besprochenen Modelle

Film-Nr.	4	5	8	6	7	9
T_{ads}/K	298	298	298	77	77	77
$P/10^{-30} \text{ Asm}$	1,26	1,54	1,23	2,24	2,95	2,39
linearer Bereich bis	$2,7 \cdot 10^{14}$ $0/\text{cm}^2$	$2,6 \cdot 10^{14}$ $0/\text{cm}^2$	$2,6 \cdot 10^{14}$ $0/\text{cm}^2$	$1,4 \cdot 10^{14}$ $0_2/\text{cm}^2$	$1,3 \cdot 10^{14}$ $0_2/\text{cm}^2$	$1,5 \cdot 10^{14}$ $0_2/\text{cm}^2$
Sättigungsbereich ab	$4,4 \cdot 10^{14}$ $0/\text{cm}^2$	$4,8 \cdot 10^{14}$ $0/\text{cm}^2$	$5,0 \cdot 10^{14}$ $0/\text{cm}^2$	$2,4 \cdot 10^{14}$ $0_2/\text{cm}^2$	$2,0 \cdot 10^{14}$ $0_2/\text{cm}^2$	$2,2 \cdot 10^{14}$ $0_2/\text{cm}^2$
<u>Topping-Modell:</u>						
$P/10^{-30} \text{ Asm}$	1,83	2,10	1,41	2,60	4,38	3,41
$\alpha/10^{-29} \text{ m}^3$	1,16	1,01	0,67	1,51	3,67	2,57
<u>MB-Modell:</u>						
$\alpha/10^{-29} \text{ m}^3$	3,87	4,54	4,11	4,09	4,14	4,03
β/nm	0,104	0,118	0,113	0,102	0,097	0,098
$E_n/10^9/\text{V m}^{-1}$	1,52	2,11	1,82	1,64	1,15	1,33
$P/10^{-30} \text{ Asm}$	1,64	1,87	1,51	2,52	3,98	3,06

Tab. 10 Belegungsabhängigkeit des Austrittspotentials

von Topping und MacDonald-Barlow herangezogen werden. In Abb. 46 ist für einen Silberfilm entsprechend Gleichung (14) $n/\Delta\phi$ gegen $n^{3/2}$ aufgetragen. Man erkennt gute Übereinstimmung bei höherer Belegung und kleinere Abweichungen im linearen Anfangsbereich der Belegungskurven. Aus Achsenabschnitt und Steigung lassen sich die P_0 und α -Werte berechnen, die für die einzelnen Filme in Tab. 10 eingetragen sind. Den damit berechneten Kurvenverlauf für die Austrittspotentialänderung mit der Belegung zeigt Abb. 47 (a). Die molekular adsorbierte Spezies weist nach diesem Modell ein größeres Anfangsdipolmoment und ebenfalls eine größere effektive Polarisierbarkeit auf, als die atomar adsorbierte (Tab. 10). Die Streuung der ermittelten Werte ist allerdings beträchtlich. Diese Ergebnisse werden verständlich, wenn man annimmt, daß der Abstand des Ladungsschwerpunkts von der Oberfläche bei Sauerstoffatom und -molekül von ähnlicher Größe ist und letztere in der Adsorptionsphase parallel zur Oberfläche liegen. Zum Sauerstoffmolekül muß dann eine stärkere Ladungsverschiebung eingetreten sein.

Vergleicht man die auf diesem Wege erhaltenen Polarisierbarkeiten mit den über alle Richtungen gemittelten Werte für gasförmigen Sauerstoff, so stellt man eine recht befriedigende Übereinstimmung fest (vgl. Tab. 11).

Das Modell von MacDonald und Barlow (MB-Modell) /60,61/ soll für unsere Zwecke zunächst dahingehend vereinfacht werden, daß die depolarisierende Wirkung, die von den umgebenden Bilddipolen herrührt, vernachlässigt wird. Damit treten in der effektiven Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 nur zwei Terme auf, die auf die Polarisierung des untersuchten Dipols durch die umgebenden Dipole in der gleichen Ebene und auf das Bild des betrachteten Dipols zurückzuführen sind:

$$(38) \quad \epsilon_1 = 1 + \frac{\alpha}{\beta^3} \left[\frac{\sigma}{4\pi(r_1/\beta)^3} - \frac{1}{16\pi} \right]$$

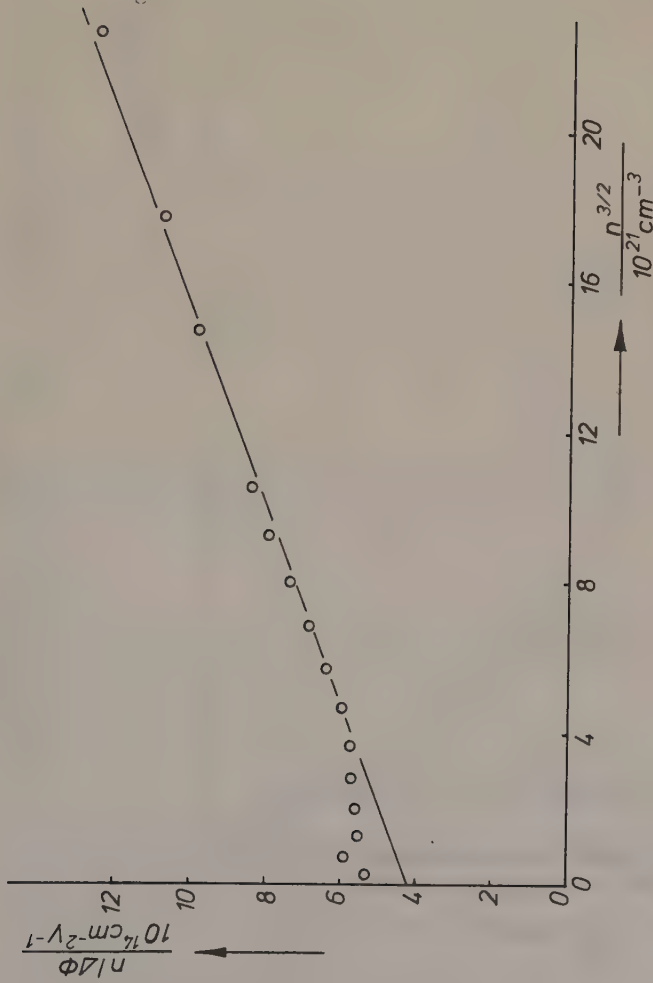


Abb. 46 Auftragung zur Überprüfung der Gleichung (14) für Silberfilm 5

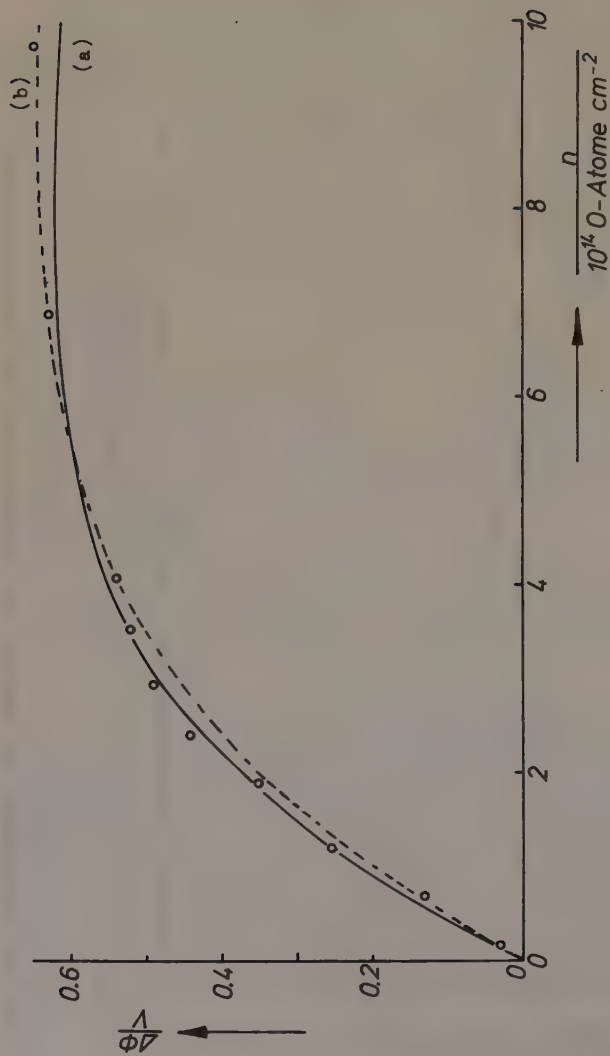
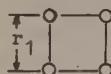


Abb. 47 Belegungsabhängigkeit der Austrittspotentialänderung (Silberfilm 5)
 (a) berechnet nach Gleichung (13); (b) berechnet nach Gleichung (41).

β ist dabei der Abstand zwischen Ladungsschwerpunkt des adsorbierten Dipols und der Bildebene, d.h. β entspricht größenordnungsmäßig dem Radius des adsorbierten Teilchens. Den mittleren kürzesten Abstand zwischen benachbarten Dipolen drückt r_1 aus und ist damit einmal belegungsabhängig, zum anderen abhängig von der Anordnung der Teilchen auf der Oberfläche. In unserem Fall soll eine einfache quadratische Packung gewählt werden und es ergibt sich damit:

$$(39) \quad r_1 = n^{-1/2}$$



wobei n die Zahl der pro cm^2 adsorbierten Teilchen angibt. σ ergibt sich aus einer Summation, wie sie u.a. von Topping /56/ und Van der Hoff /145/ zur Berechnung der gegenseitigen potentiellen Energie durchgeführt wurde. Für ein quadratisch planares Netz von Dipolen ergibt sich $\sigma = 9,0336 /56,145/$ und ϵ_1 läßt sich angeben als

$$(40) \quad \epsilon_1 = 1 + \frac{\alpha}{4\pi} \left[9,0336 n^{3/2} - \frac{1}{4\beta^3} \right]$$

Da Sauerstoff kein permanentes Dipolmoment besitzt, vereinfacht sich die Ausgangsgleichung (15) zu

$$(41) \quad \Delta\phi = \frac{\alpha E_n n}{\epsilon_1}$$

und der Vergleich mit (11) ergibt für das Dipolmoment P der adsorbierten Teilchen

$$(42) \quad P = \frac{\alpha E_n \epsilon_0}{\epsilon_1}$$

P wird also über ϵ_1 gemäß Gleichung (40) belegungsabhängig.

Die Anpassung an die experimentellen Werte erfolgte mit einem Fitprogramm⁺ (Simplex-Verfahren nach Nelder-Mead /146/)

⁺ Herrn Dipl.Chem. M. Schöff danke ich für die Bereitstellung des Programms

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die damit für die einzelnen Filme erhaltenen Parameter α , β und E_n sind der Tab. 10 zu entnehmen. Das natürliche Oberflächenfeld E_n welches die adsorbierten Teilchen polarisiert, wird im MB-Modell vereinfacht als durchschnittliches Feld senkrecht zur Oberfläche angenommen, welches von der Dicke der Adsorptionsschicht, der Temperatur und dem Bedeckungsgrad unabhängig sein soll /64/. Für E_n ergeben sich aus der Anpassung an die experimentellen Kurven Werte zwischen $1,2 - 2,1 \cdot 10^9$ V/m. Diese sind größenordnungsmäßig mit den von Heras et al. für unterschiedliche Wolframflächen ($1,77 - 4,0 \cdot 10^9$ V/m) und polykristalline Nickelflächen ($1,8 - 2,2 \cdot 10^9$ V/m) erhaltenen Werten /58,61/ vergleichbar.

Die verhältnismäßig starke Streuung der E_n -Werte (Tab. 10) läßt sich darauf zurückführen, daß E_n vom jeweiligen Metall und der genauen Oberflächenstruktur abhängt. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu prüfen, ob eine Korrelation zwischen E_n und Φ der reinen Silberfilme nachgewiesen werden kann, wie sie z.B. von Müller /113/ diskutiert wird. Abb. 48 zeigt, daß sich ein solcher Zusammenhang tatsächlich zu bestätigen scheint. Die Steigung der eingezeichneten Geraden ist negativ, da die rauhen Oberflächen hohe E_n - und niedrige Φ -Werte aufweisen.

Im Gegensatz dazu hängt der Abstand β zwischen Ladungsschwerpunkt und Bildebene praktisch nicht von der Oberfläche ab. Ein Vergleich mit dem Radius des O^{2-} -Ions ($0,14$ nm, /147/) zeigt, daß die Werte von vernünftiger Größe sind und etwa dem Abstand des adsorbierten Teilchens zur Oberfläche entsprechen.

Die der Tab. 10 zu entnehmenden Polarisierbarkeiten stimmen im Gegensatz zur Auswertung nach dem Topping-Modell untereinander ungefähr überein ($3,9 - 4,5 \cdot 10^{-29}$ m³) und entsprechen der eines O^{2-} -Ions (Tab. 11). Molekular und atomar adsorbierter Sauerstoff besitzen also senkrecht zur Oberfläche eine vergleichbare Polarisierbarkeit. Leider sind für molekulare O_2 - oder O_2^{2-} -Spezies keine Werte in der Literatur vorhanden, dürften aber von ähnlicher Größe sein.

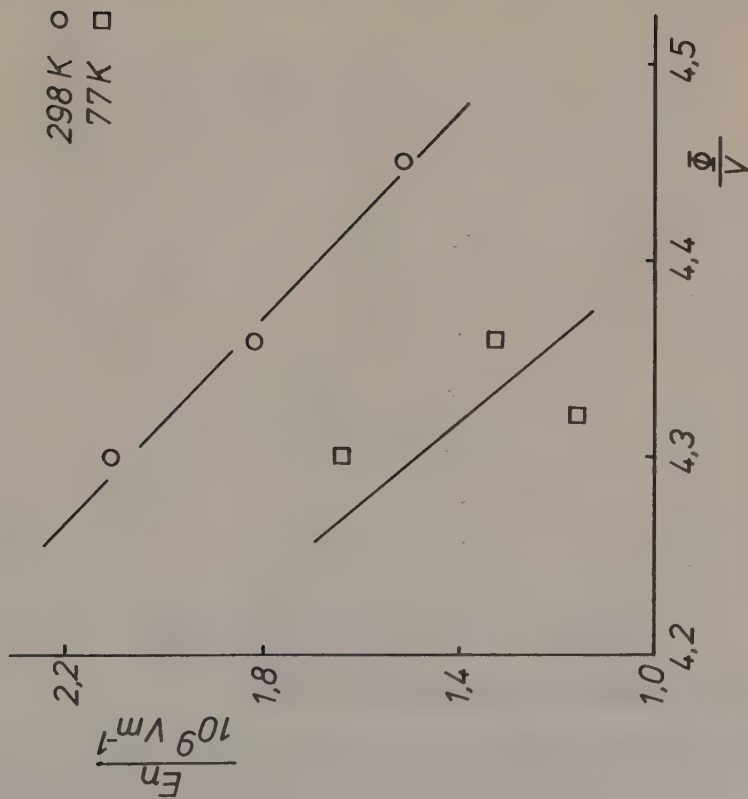


Abb. 48 Zusammenhang zwischen natürlichem Oberflächenfeld E_n und Austrittspotential der unbelegten Silberfilme

Zusätzlich sind in Tab. 10 noch die nach Gleichung (42) für $n \rightarrow 0$ berechneten Dipolmomente eingetragen. Die insgesamt erhaltene Belegungsabhängigkeit ist für Film 5 in Abb. 47 verdeutlicht (Kurve b). Man erkennt, daß sie die Meßpunkte sehr zufriedenstellend beschreibt. Da sich nach Tab. 10 das MB-Modell durch konstante α - und β -Werte vernünftiger Größenordnung auszeichnet, ist eine Auswertung nach diesem Modell offensichtlich der nach dem Topping-Modell vorzuziehen.

mittlere Polarisierbarkeit $\alpha/10^{-29} \text{ m}^3$		Zitat
O_2	2,00	149
O_2^-	3,45	148
	4,88	150
C_2H_4	5,35	149

Tab. 11 Polarisierbarkeiten
(Umrechnung in SI-Einheiten
nach $\alpha_{\text{SI}} = 4\pi \alpha_{\text{CGS}}$)

5.3. Wechselwirkung der Silberfilme mit Ethylen

5.3.1. Adsorption von Ethylen bei 77 K

Die Fowler-Geraden für die Ethylenadsorption an Silber bei 77 K sind in Abb. 49 zu sehen. Mit zunehmender Belegung ergibt sich eine Abnahme des Austrittspotentials und, wie die Steigung des linearen Teils zeigt, eine Zunahme der Mengenkonzstante. Die Belegungsabhängigkeit ist in der Abb. 50 dargestellt. Es erfolgt zunächst eine fast lineare Abnahme des

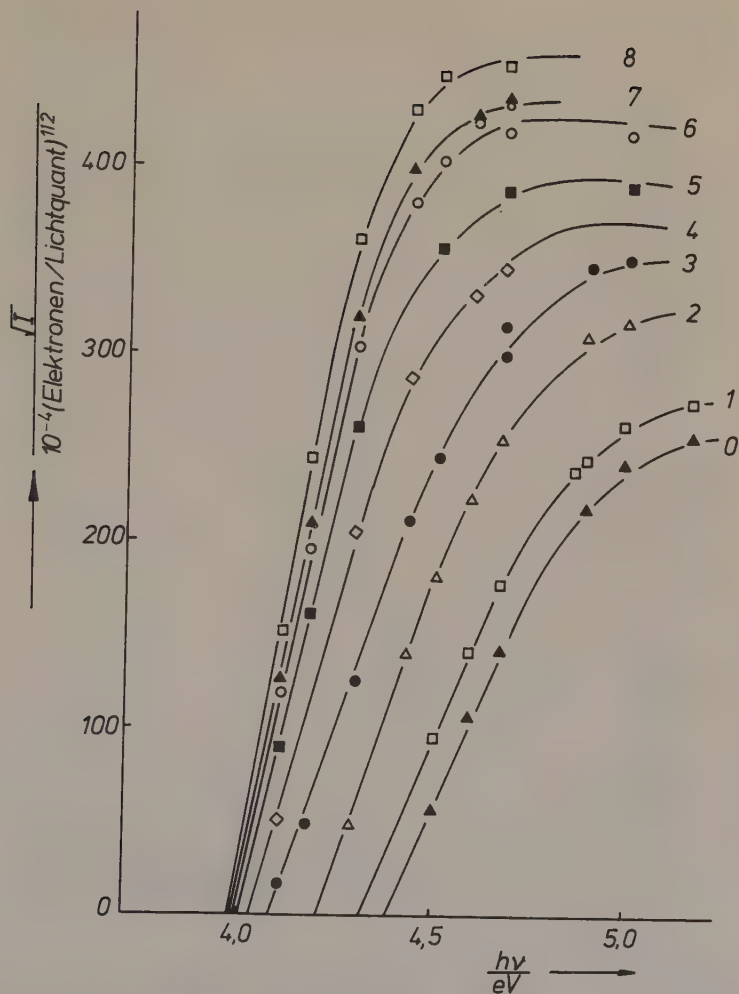


Abb. 49 Fowler-Geraden für die Adsorption von Ethylen an Silber bei 77 K (Film 12)

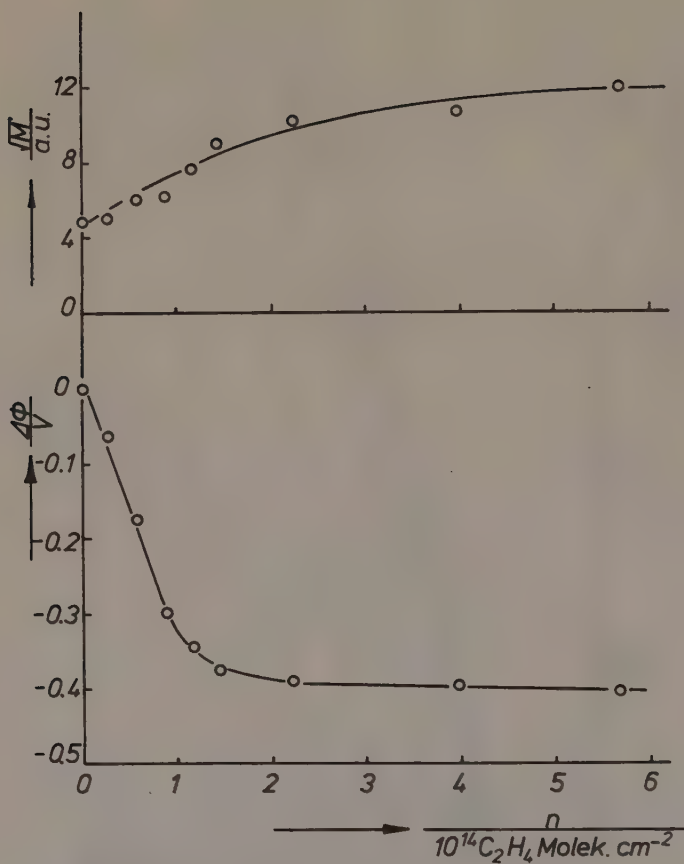


Abb. 50 Belegungsabhängigkeit von $\sqrt{M}$ und $\Delta\phi$
bei Adsorption von Ethylen an Silber
bei 77 K (Silberfilm 12)

Austrittspotentials und bereits bei relativ kleinen Belegungen der Übergang in einen Sättigungsbereich. Die erhaltenen maximalen Austrittspotentialänderungen sowie die nach Gleichung (12) berechneten Anfangsdipolmomente für den linearen Bereich sind der Tab. 12 zu entnehmen. Die sich nach dem Topping-Modell ergebende Belegungsabhängigkeit ist in Abb. 51 für die beiden untersuchten Filme eingezeichnet (durchgezogene Kurve). Während die experimentellen Werte relativ gut durch das Modell beschrieben werden, sind die Abweichungen der beiden Messungen untereinander und die sich ergebenden Werte für Dipolmoment und Polarisierbarkeit ziemlich groß. Die für Film 12 erhaltene Polarisierbarkeit ist der des gasförmigen Ethylen-Moleküls vergleichbar, die für Film 11 ist wesentlich kleiner. Die auftretenden Unterschiede können darauf zurückgeführt werden, daß Dipolmoment und Polarisierbarkeit sehr stark auf die Ladungsverschiebung reagieren, welche wesentlich durch die Oberflächenstruktur und damit durch den jeweiligen Adsorptionsplatz bestimmt wird und sich von Film zu Film unterscheiden. Das drückt sich bei der Behandlung mit dem MB-Modell wieder deutlich in der unterschiedlichen Feldstärke E_n für die beiden Filme aus. Die Auswertung erfolgte wie bei der Sauerstoffadsorption unter der Annahme einer quadratisch planaren Anordnung der Ethylenmoleküle /139/. Die Polarisierbarkeiten, die für die beiden Experimente erhalten wurden, sind gut vergleichbar und etwas kleiner als die mittlere Polarisierbarkeit des gasförmigen Ethylens ($5,35 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$). Das ist wegen der Ladungsverschiebung vom Ethylen zum Silber verständlich. Auch die Abstände β entsprechen sich und sind von richtiger Größenordnung. Die gute Übereinstimmung der nach Gleichung (41) berechneten Austrittspotentialänderung mit dem Experiment ist der Abb. 51 zu entnehmen.

Während der Ethylenadsorption steigt der Widerstand nur sehr geringfügig an. Es läßt sich keine Belegungsabhängigkeit aufnehmen, da die maximalen Änderungen deutlich unter 1 % liegen und die Messungen außerdem durch Schwankungen,

Film-Nr.:	Ag 11	Ag 12
d/nm	35,7	51,3
$\Delta\phi_{\max}/V$	0,33	0,39
linearer Bereich	$2 \cdot 10^{14} \text{ C}_2\text{H}_4 / \text{cm}^2$	$1,3 \cdot 10^{14} \text{ C}_2\text{H}_4 / \text{cm}^2$
$P_0/10^{-30} \text{ Asm}$	1,24	2,68
<u>Topping-Modell:</u>		
$P/10^{-30} \text{ Asm}$	1,49	3,69
$\alpha/10^{-29} \text{ m}^3$	1,39	4,26
<u>MB-Modell:</u>		
$\alpha/10^{-29} \text{ m}^3$	3,82	3,98
$E_n/10^9 \text{ Vm}^{-1}$	0,885	0,776
β/nm	0,098	0,095
$P/10^{-30} \text{ Asm}$	1,60	3,54

Tab. 12 Ethylenadsorption an Silberfilmen bei 77 K

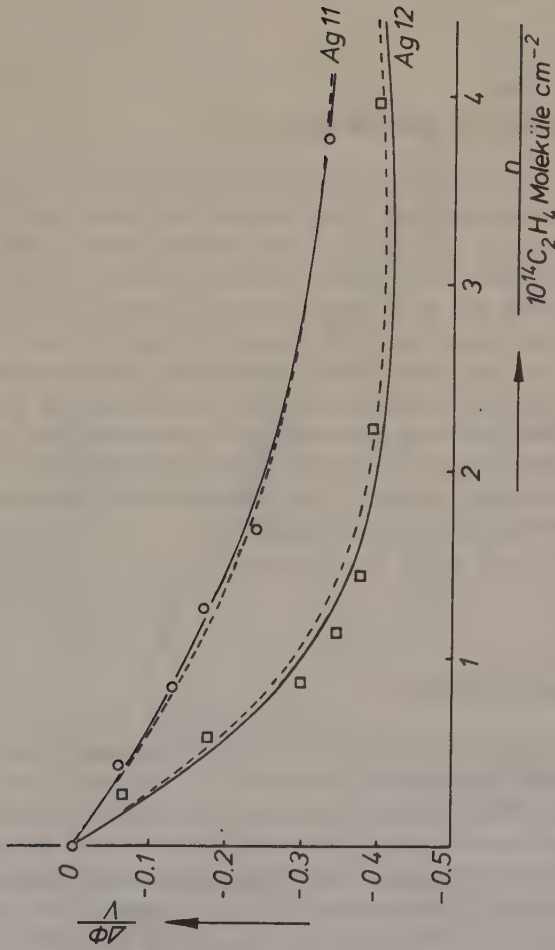


Abb. 51 Belagungsabhängigkeit der Austrittspotentialänderung bei Ethylenadsorption (Silberfilme 11 und 12); — berechnet nach (13); --- berechnet nach (41)

hervorgerufen durch Thermospannungen, verfälscht werden. Wird der Film von 77 K auf Raumtemperatur aufgewärmt, so desorbiert das adsorbierte Ethylen vollständig. Der Film zeigt dann das gleiche Austrittspotential wie der unbelegte bei Raumtemperatur.

5.3.2. Adsorption von Ethylen bei 298 K

Im Gegensatz zur tiefen Temperatur ändert sich der Photoelektronenstrom während der Ethylenzugabe bei Raumtemperatur nur minimal. In Abb. 52 sind die Fowlerkurven für den reinen Film und zwei Zugaben eingezeichnet. Zum Vergleich mit dem Verhalten bei 77 K wurde in Abb. 53 die relative Änderung der Quantenausbeute für eine bestimmte Wellenlänge (248,5 nm) als Funktion der zugegebenen Teilchenzahl für die beiden Adsorptionstemperaturen abgebildet. Da sich bereits nach der ersten Zugabe ein Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar einstellt, wird nur ein Bruchteil der zugegebenen Moleküle am Silber bei Raumtemperatur gebunden, der Rest befindet sich in der Gasphase. Bei 298 K läßt sich keine Widerstandsänderung feststellen.

5.3.3. Literaturvergleich

In den meisten Arbeiten, die sich mit der Adsorption von Ethylen an Silberoberflächen beschäftigen, wird bei Raumtemperatur ebenfalls keine /7,135,151/ oder nur eine sehr geringe Adsorption gefunden. Wachs und Kelemen /21/ finden aus UPS- und Desorptionsmessungen Hinweise, daß weniger als 1 % der Monoschicht oberhalb Raumtemperatur adsorbiert sind. Rovida /15/ gibt an, daß sich bei einem Druck von 10^{-6} mbar das LEED-Bild nicht verändert und sich kein Kohlenstoff-Auger-Signal zeigt. Erst bei höherem Druck (bis 10^{-1} mbar) ist die Bildung einer neuen Oberflächenphase zu erkennen,

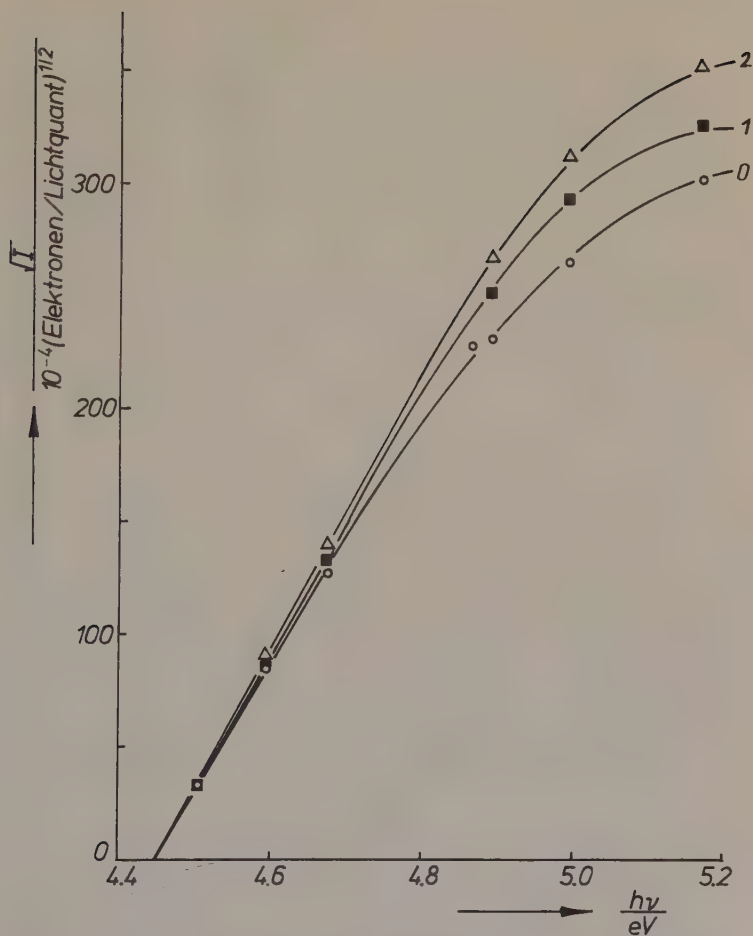


Abb. 52 Fowler-Geraden für die Adsorption von Ethylen an Silber bei 298 K (Film 13) (0 unbelegt; 1, 2 zunehmende C_2H_4 -Belegung)

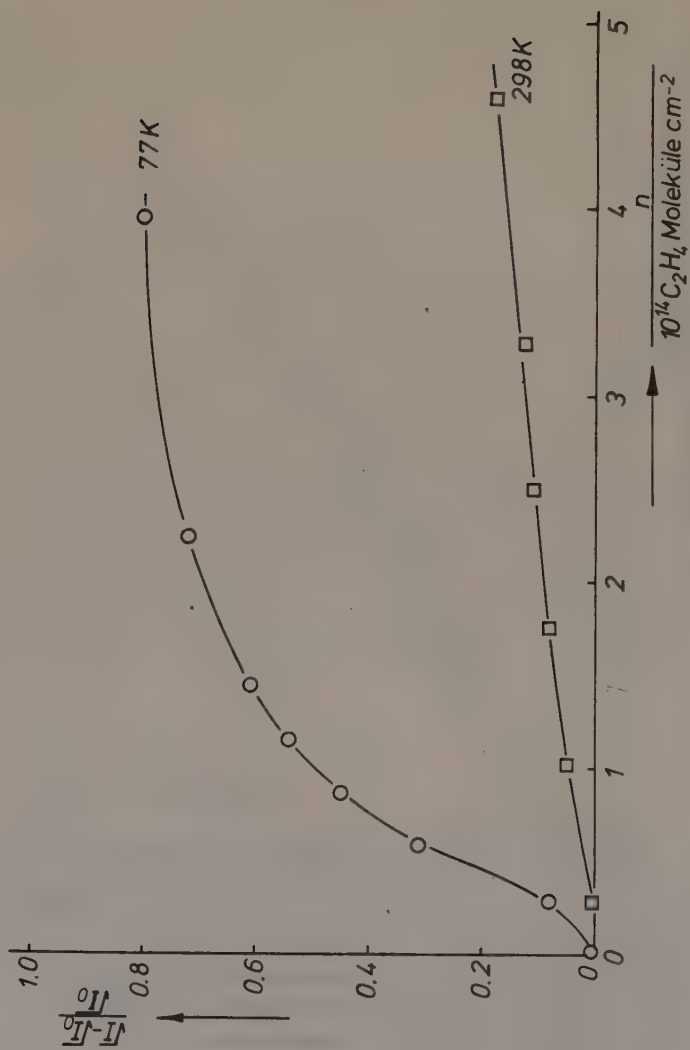


Abb. 53 Relative Änderung der Quantenausbeute mit der Belegung für die Adsorption von C_2H_4 an Silberfilmen bei 77 und 298 K

im Augerspektrum ist dann aber neben dem Kohlenstoff- auch das Sauerstoffsignal nachweisbar, d.h. Ethylenadsorption tritt nur bei Koadsorption von Sauerstoff auf.

Haul und Littmann /133/ erhalten aus Molekularströmungsexperimenten einen Wert von $2 \cdot 10^{13}$ adsorbierten C_2H_4 -Molekülen/cm² bei 295 K und etwa $1 \cdot 10^{-1}$ mbar. Das Silber lag dabei in Form von reduzierten Drähten vor, eine genauere Aussage über Oberflächenstruktur und Reinheit wird aber nicht gegeben.

Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen geringen Änderungen sind also in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren. Allerdings können geringe Spuren von Sauerstoff im Restgas, am Silber adsorbiert, die Ethylenadsorption bei Raumtemperatur merklich verstärken.

Wesentlich detailliertere Aussagen können über die Adsorption bei tiefer Temperatur (unterhalb 200 K) gemacht werden. Zum Vergleich der gemessenen Austrittspotentialänderung steht allerdings nur die Arbeit von Alexander et al. /28/ zur Verfügung. Bei 90 K erhalten die Autoren mit der Methode der raumladungsbegrenzten Diode eine Abnahme um 0,85 V, also wesentlich größer als die hier bestimmte Änderung von maximal 0,39 V. Dies ist sicher auf die Zersetzung des Ethylens an der heißen Kathode und die Adsorption von Zersetzungsprodukten zurückzuführen. Das für die Adsorptionstemperatur 138 K angegebene Anfangsdipolmoment von $6,34 \cdot 10^{-30}$ Asm ist ebenfalls deutlich höher als im vorliegenden Fall.

Das zwischen 170 K /16/ und 200 K /19,21/ desorbierende Ethylen ist molekular am Silber adsorbiert und zwar, wie EELS-Untersuchungen /16/ gezeigt haben, mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche. Mit XPS- und UPS-Messungen /19,21/ konnte nachgewiesen werden, daß das Molekül im Gegensatz zur Ethylenadsorption am Nickel, Eisen, Palladium und Platin /152,153/ ungestört und planar vorliegt. Die Desorption erfolgt deshalb ohne Anzeichen von Zersetzung oder Fragmentierung. Aus einer Analyse der XPS-Signale schätzt Felter /19/ die Ethylenbelegung an Ag(111) auf

$5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², d.h. etwa ein Ethylenmolekül auf drei Oberflächensilberatome. Das stimmt mit der hier zugegebenen Teilchenzahl gut überein.

Allerdings wird von verschiedenen Autoren /16,154/ diskutiert, daß das Ethylen auch bei tiefer Temperatur nur an positiv geladenen Silberatomen adsorbiert, die durch auf der Oberfläche befindliche Verunreinigungen, z.B. Sauerstoff, induziert werden. Ein solcher Effekt läßt sich aber bei den in dieser Arbeit unter UHV-Bedingungen aufgedampften Silberfilmen ausschließen.

5.4. Vergleichende Diskussion der beiden Adsorptionssysteme

5.4.1. Vorzeichen der Austrittspotentialänderung

Eine umfassende Deutung aller Adsorptionseffekte muß dem unterschiedlichen Vorzeichen der Austrittspotentialänderung Rechnung tragen. Die Diskussion soll zunächst auf molekular adsorbierten Sauerstoff und auf Ethylen beschränkt werden. Dazu sind in Abb. 54 die Energien der Molekülorbitale in der entsprechenden Gasphase /155/ und die Zustandsdichteverteilung des Silbers /19,156,157/ eingezeichnet. Die Deutung erfolgt unter Berücksichtigung der bereits mehrfach erwähnten Tatsache, daß sowohl Sauerstoff als auch Ethylen bei tiefen Temperaturen parallel zur Oberfläche adsorbiert vorliegen /16/.

Aus der energetischen Lage der Niveaus ergibt sich, daß eine gute Wechselwirkung zwischen geeigneten Zuständen des Silbers und den besetzten π -Orbitalen des Ethylens besteht. Eine Rückbindung von Metallelektronen in die unbesetzten antibindenden π^* -Zustände ist aber wegen der tiefliegenden 4d-Zustände im Silber nicht möglich.

Ähnliche Überlegungen wurden von anderen Autoren bereits auf die Bindung von Kohlenmonoxid und Stickstoff an den

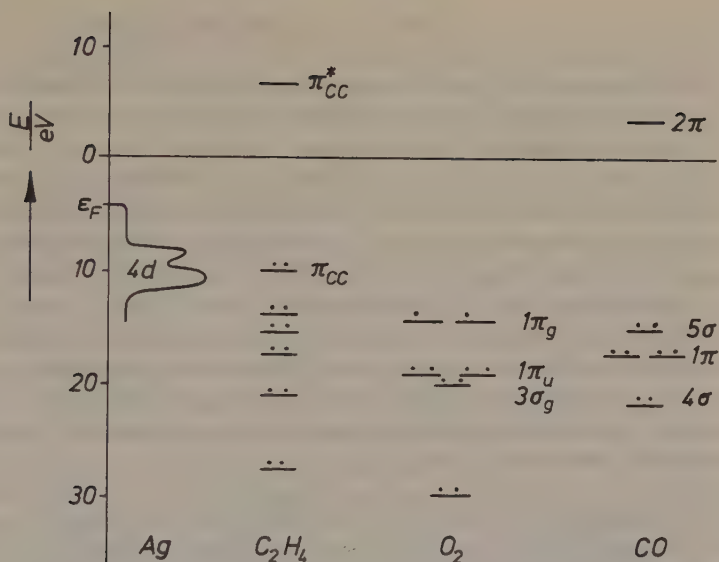


Abb. 54 Energiediagramm der Molekülorbitale von gasförmigen C_2H_4 , O_2 und CO ; Zustandsdichteverteilung des Silbers.

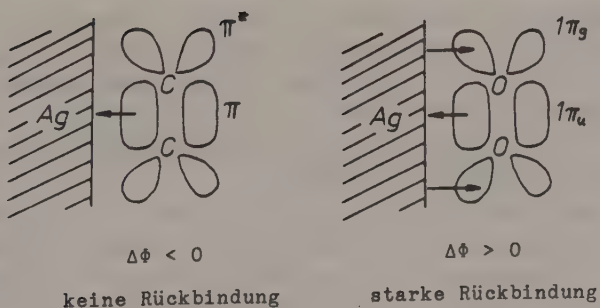


Abb. 55 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse bei der Adsorption von C_2H_4 und O_2 an Silberoberflächen.

verschiedensten Metallen angewendet /158-160/. Dabei ergibt sich z.B. bei der CO-Adsorption an Kupfer eine merkliche π -Rückbindung, da das 3d-Band näher an der Fermi-grenze liegt als das des Silbers.

Bei der Ethylenadsorption kommt es zur Ausbildung einer σ -Bindung und damit zu einer Elektronenverschiebung zum Metall, was wegen der fehlenden Rückbindung eine Erniedrigung des Austrittspotentials bewirkt. Die gleiche Überlegung gilt auch für die Adsorption von CO an Silber. Dabei erfolgt die σ -Bindung aber durch das 5σ -Orbital, und aus der vergleichbaren Energie des $2\pi^*$ -Zustandes resultiert ebenfalls eine Austrittspotentialerniedrigung /36/. In beiden Fällen zeigen UPS-Untersuchungen, daß nur eine minimale Verschiebung der Niveaus auftritt.

Auch im Sauerstoff kann eine Elektronenverschiebung aus bindenden $1\pi_u$ - oder $3\pi_g$ -Zuständen zum Silber erfolgen. Zusätzlich tritt hier aber eine ausgeprägte Wechselwirkung mit den nur halbbesetzten $1\pi_g$ -Zuständen ein, die energetisch günstig liegen und eine sehr starke Rückbindung bewirken. Das führt zu einer effektiven Ladungsverschiebung vom Metall zum Sauerstoff und erklärt die Erhöhung des Austrittspotentials. Gleichzeitig wird deutlich, daß der molekular adsorbierte Sauerstoff als Vorstufe zur dissoziativen Adsorption anzusehen ist, da die Besetzung der antibindenden Zustände, also letztlich die Bildung des O_2^{2-} -Ions, eine starke Schwächung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung bewirkt.

In Abb. 55 sind die an der Bindung beteiligten Orbitale noch einmal schematisch dargestellt.

5.4.2. Komplexchemische Verbindungen

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch ein Vergleich mit entsprechenden komplexchemischen Verbindungen: Seit der Synthese der ersten Metall-Olefin-Verbindung, dem Zeiseschen Salz $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$ /161/, wurde eine Vielzahl dieser Komplexe untersucht. Auch mit Silber liegen verschiedene Olefin-Komplexe vor, alle enthalten aber das einwertige Silberion /162,163/, wie beispielsweise $[Ag(C_2H_4)]^+ BF_4^-$ /164/. Struktur und Bindungsverhältnisse sind vor allem von Lukas /165/ und Dewar /166/ aufgeklärt worden und haben gezeigt, daß die Bindung sowohl σ - als auch π -Anteile beinhaltet. Die σ -Bindung resultiert aus einer π -Elektronendonation aus besetzten bindenden 2π -Olefin-Orbitalen in unbesetzte, symmetriererlaubte Zustände des Silbers. Die π -Bindung entsteht durch eine Rückbindung aus besetzten Silber $4d$ -Orbitalen in die unbesetzten $2\pi^*$ -Orbitale /167/. Abgabe von π -Elektronen und Übernahme von Elektronen in antibindende Zustände schwächt die Bindung im Olefin und führt zu charakteristischen Bandenverschiebungen im IR- und Ramanspektrum. Diese sind bei den Silber-Komplexen nicht besonders stark /164/, und die Komplexe sind, verglichen mit denen des Platins oder Palladiums, weniger stabil.

Auch das Sauerstoffmolekül kann unter geeigneten Bedingungen als Ligand (dann als Disauerstoff bezeichnet) fungieren /168/. So sind Komplexe des Nickels, Palladiums und Platins, z.B. $M(P(C_6H_5)_3)_3(O_2)$ mit $M = Ni(O), Pd(O), Pt(O)$ oder des Rhodiums und Iridiums $M'X(CO)(P(C_6H_5)_3)_2(O_2)$ mit $M' = Rh(I), Ir(I)$, $X^- = Cl^-, I^-$, bekannt /169/. Sie werden u.a. als Katalysatoren zur Oxidation organischer Verbindungen verwendet. Strukturuntersuchungen haben gezeigt, daß das Metall und die Sauerstoffmolekel ein gleichschenkeliges Dreieck bilden und der O-O-Abstand ziemlich genau mit dem im Peroxidion O_2^{2-} (0,149 nm) übereinstimmt (a) /170/.



Neuere MO-Berechnungen /171/ an obengenannten Disauerstoffverbindungen ergaben dabei eine Verschiebung von etwa 0,3 Elektronen aus den σ_g und π_u -Orbitalen des Sauerstoffs in freie Metallzustände und eine starke Rückbindung von 1 bis 1,4 Elektronen aus Metall d_{π} -Zuständen in π_g -Orbitale des Sauerstoffs. Das ergibt eine starke Schwächung der O-O-Doppelbindung, die Bindungsverhältnisse werden daher auch durch zwei Metall-O- und eine O-O-Einfachbindung beschrieben. Disauerstoff kann außerdem als einzähniger Ligand (b), z.B. im $[\text{Co}(\text{O}_2)(\text{CN})_5]^{3-}$ -Anion, auftreten und entspricht dann dem Hyperoxidion O_2^- . Komplexe des Silbers mit Sauerstoffliganden, die gerade zum Vergleich mit der Adsorption am Silber interessant wären, sind bis jetzt in der Literatur nicht veröffentlicht worden. Eventuell wirkt sich die nur schwach ausgeprägte Rückbindung aus d^{10} -Elektronensystemen auf die Stabilität der Komplexe aus, was sich auch bei den Silbercarbonylen zeigt, die bekanntlich nur durch Solvensmoleküle stabilisiert existieren.

Auch wenn sich die Bindungsverhältnisse der Komplexverbindungen und die der adsorbierten Moleküle gleichen, wird aus dem Gesagten deutlich, daß gerade im Silber-Sauerstoffsystem Unterschiede auftreten, die in der starken Elektronenverschiebung zum Sauerstoff und der damit verbundenen Austrittspotentialerhöhung ihre Ursache haben.

5.4.3. Quantenmechanisches Modell

Zur Deutung der Adsorption des atomaren Sauerstoffs wären genaue Angaben über die Lage der einzelnen Energieniveaus des adsorbierten Sauerstoffs notwendig, die sich aus den vorliegenden Literaturdaten /22,151,156/ aber nicht entnehmen lassen.

Qualitativ läßt sich jedoch ein von Gurney /172/ eingeführtes quantenmechanisches Modell zur Beschreibung der Austrittspotentialänderungen heranziehen. In großem Abstand zum Metall liegen im Atom diskrete Energiezustände

vor. Bei Annäherung beginnen die Zustände zu überlappen, was zu einer Verbreiterung der Niveaus führt. Elektronen können die niedrige Potentialschwelle zwischen Metall und adsorbiertem Atom durchtunneln. Zusätzlich kommt es zu einer Verschiebung des Resonanzniveaus verglichen mit der Lage im freien Atom /173,174/. Unbesetzte Atomzustände (charakterisiert durch die Elektronenaffinität) können dadurch unter die Fermikante des Metalls absinken und teilweise besetzt werden, besetzte Zustände können angehoben werden und Elektronen an das Metall abgeben. Bisher wurde dieses Modell auf die Adsorption von Alkaliatomen an verschiedenen Metalloberflächen angewandt und durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt /51,175/.

Für das Beispiel Caesium adsorbiert auf Wolfram ist in Abb. 56 a) das entsprechende Energiediagramm dargestellt. Bei einem Austrittspotential von 5 V für Wolfram und einem Ionisierungspotential von 3,89 V /176/ für Caesium, das von gleicher Größenordnung ist, ergibt sich eine Erniedrigung des Austrittspotentials bis 2,8 V, je nach Belegungsgrad /177,178/. Elektronen tunneln also vom adsorbierten Alkaliatom zum Metall.

Im Fall des adsorbierten Sauerstoffes am Silber ergibt sich genau das umgekehrte Verhalten. Verglichen mit Caesium weist Sauerstoff ein sehr viel höheres Ionisierungspotential von 13,6 V /176/ auf, so daß sich die besetzten Sauerstoffzustände bei Annäherung an das Silber nur unwesentlich verändern sollten. Dagegen wird eine starke Wechselwirkung mit freien Atomzuständen (Elektronenaffinität 1,47 V /174/) eintreten. Das Resonanzniveau /173/ kann bis in die Nähe der Fermikante des Silbers absinken. Metallelektronen tunneln in verbreiterte Sauerstoffniveaus und erhöhen dadurch die Potentialschwelle an der Silberoberfläche. Diese Verhältnisse sind schematisch in Abb. 56 b) verdeutlicht.

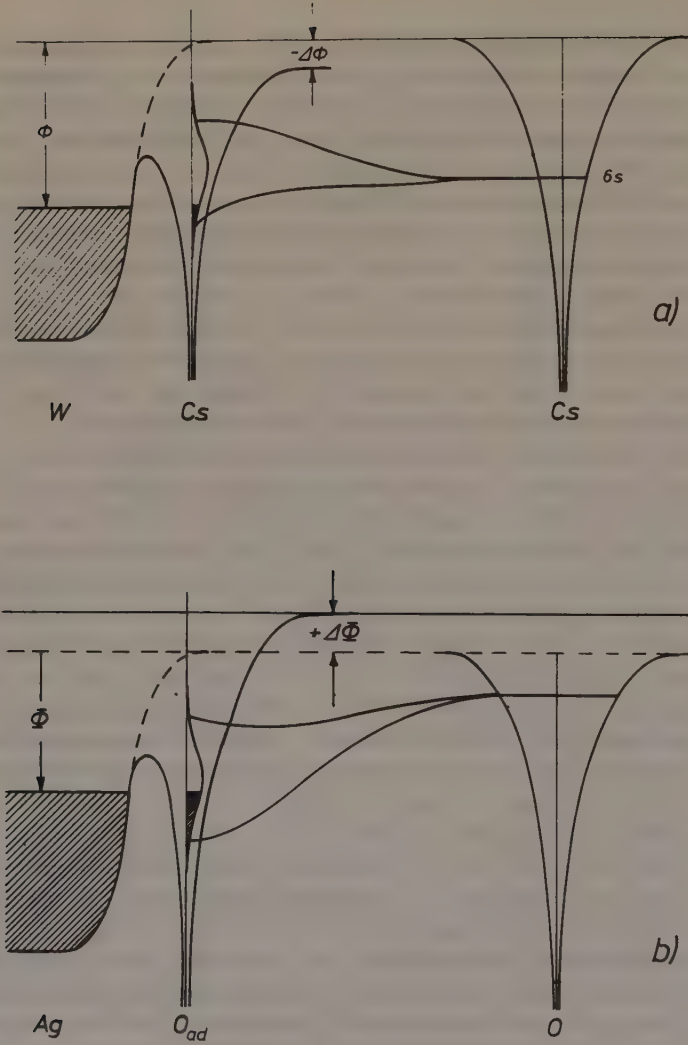


Abb. 56 Potentialdiagramm zur Beschreibung der Austrittspotentialänderung:
 (a) Adsorption von Cs an W;
 (b) Adsorption von O an Ag.

5.5.4. Belegungsabhängigkeit der Mengenkonzstante

Bei zunehmender Ethylenadsorption zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Mengenkonzstante (Abb. 50). Dagegen wurde bei der Sauerstoffadsorption ein konstanter Wert oder sogar eine Abnahme festgestellt (Abb. 35 und 37). Als Erklärung für dieses Verhalten kommt eine Änderung der Zahl der absorbierten Photonen, wie sie in früheren Arbeiten /71/ diskutiert wurde, nicht in Frage. Mit Hilfe ellipsometrischer Untersuchungen /35/ konnte nämlich gezeigt werden, daß die entsprechenden Änderungen der optischen Konstanten viel zu klein sind. Für eine Deutung sollte man vielmehr berücksichtigen, daß auch die quantenmechanische Durchtrittswahrscheinlichkeit durch die Potentialstufe an der Oberfläche während der Adsorption modifiziert wird /180/. Auf diese Weise ließe sich sowohl eine Zunahme der Mengenkonzstante, wie sie z.B. auch bei der Adsorption von CO an Silber /83/, Gold /46/ und Molybdän /83/ auftritt, erklären, als auch eine Abnahme, wie bei der Adsorption von Benzol /114/, Ameisensäure /115/ oder Wasser /181/ an Nickel beobachtet wird.

5.5. Wechselwirkung von Ethylen mit sauerstoffvorbelegten Silberfilmen

5.5.1. Untersuchungen bei 77 K

Um Aussagen im Hinblick auf die Ethylenoxidation machen zu können, ist es notwendig, den Einfluß einer Sauerstoffvorbelegung auf die Ethylenadsorption zu untersuchen. Die Filme werden zunächst mit Sauerstoff vorbelegt ($2,5 \cdot 10^{14}$ O₂-Moleküle/cm²) und die Gasphase anschließend abgepumpt. Die Zugabe von Ethylen bei 77 K führt zu einer Abnahme des Austrittspotentials um etwa 0,6 V und zwar unabhängig davon, ob die Sauerstoffvorbelegung bei Raumtemperatur oder 77 K durchgeführt worden war (Abb. 57).

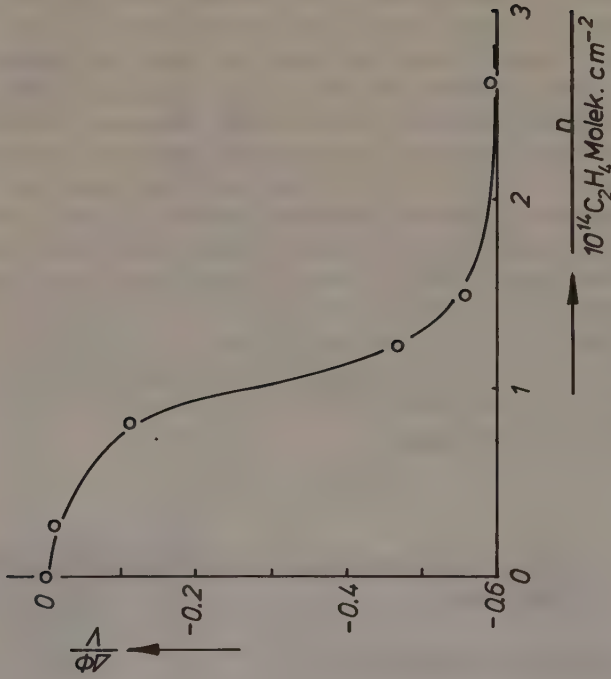


Abb. 57 Ethylenadsorption an mit $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}_2\text{-Molek. cm}^{-2}$ vorbelegtem Silber bei 77 K (Film 20)

Wie bei den unbelegten Silberfilmen ist praktisch keine Widerstandsänderung durch die Ethylenadsorption feststellbar.

Vergleicht man den Wert der Austrittspotentialänderung mit der ohne Sauerstoffvorbelegung, so zeigt sich eine wesentliche Verstärkung. Auffällig ist auch der flachere Anfangsbereich der Belegungsabhängigkeit. Der Bereich, bei dem die Kurve in den Sättigungswert übergeht, stimmt dagegen gut mit Abb. 50 überein und weist darauf hin, daß durch die Sauerstoffvorbelegung die Zahl der insgesamt adsorbierten Ethylenmoleküle nicht verändert wird. Daher können die stärkeren Effekte nicht durch eine vergrößerte Zahl von adsorbierten Ethylenmolekülen oder durch eine Fragmentierung (sie ist bei tieferen Temperaturen praktisch auszuschließen) hervorgerufen werden. Vielmehr wird eine gewisse Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Ethylen wirksam.

Über eine solche Wechselwirkung wird auch in der Literatur berichtet. Wachs und Kelemen /21/, die Ethylen auf mit atomarem Sauerstoff belegtem Silber bei 160 K adsorbiert haben, konnten zeigen, daß das UPS-Spektrum zwar der Summe aus Sauerstoff- und Ethylenspektrum in der Adsorptionsphase entspricht, aber bei dieser Temperatur wurde auf mit sauerstoffvorbelegten Silberfilmen eine Erhöhung des Haftkoeffizienten für Ethylen gefunden /21/. Auch die Intensität der Verlustpeaks des adsorbierten Ethylens ist bei Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff auf Ag(110)-Flächen um den Faktor 13 höher /139/. Da die Lage der Peaks nicht beeinflußt wird, schließen die Autoren, daß das Ethylen an freien Silberplätzen adsorbiert ist, und zwar mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche /182/. Als Adsorptionsplätze werden Silberatome in den oberen Reihen der (110)-Fläche vorgeschlagen, an welchen durch die Sauerstoffadsorption in den benachbarten Gräben eine positive Ladung induziert ist (Abb. 58 a). Ähnliche, den Silber-Ethylen-Komplexen entsprechende Bindungsvorstellungen wurden schon von Force und Bell /7/ auf Grund von IR-spektroskopischen Untersuchungen vorgeschlagen (Abb. 58 b).

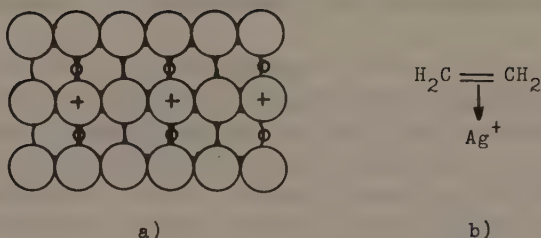


Abb. 58 a) Adsorptionsplatz für Ethylenmolekül (+) an
mit Sauerstoff (o) vorbelegter Ag(110)-Fläche
b) Ethylen-Silber-Komplexbindung

Eine Adsorption an den positiv geladenen Zentren sollte eine verstärkte Ladungsverschiebung bewirken, was mit der deutlich erhöhten Austrittspotentialerniedrigung an den vorbelegten Silberfilmen übereinstimmt. Hinweise auf solche Verstärkungseffekte im Austrittspotential gibt es auch in der Literatur /183,184/.

Manche Autoren /16/ weisen darauf hin, daß man bei Anwendung der üblichen Präparationsmethoden im Fall kompakter Silbereinkristalle nie mit völlig sauerstofffreien Oberflächen rechnen kann. Vergleichbare Probleme sind im vorliegenden Fall der Silberfilme auszuschließen.

5.5.2. Untersuchungen bei Raumtemperatur

Läßt man Ethylen bei Raumtemperatur mit sauerstoffvorbelegten Filmen in Wechselwirkung treten, so beobachtet man ein völlig anderes Verhalten. Die Abnahme des Austrittspotentials ist jetzt relativ gering, dafür zeigt sich eine deutliche Abnahme des Widerstandes (Abb. 59). Diese Änderungen beziehen sich auf eine vergleichbare Zahl von präadsorbierten Sauerstoffmolekülen ($2,8 \cdot 10^{14}$ O₂-Moleküle/cm²) wie in Abschnitt 5.5.1. Pumpt man nach Beendigung der Ethylenzu-

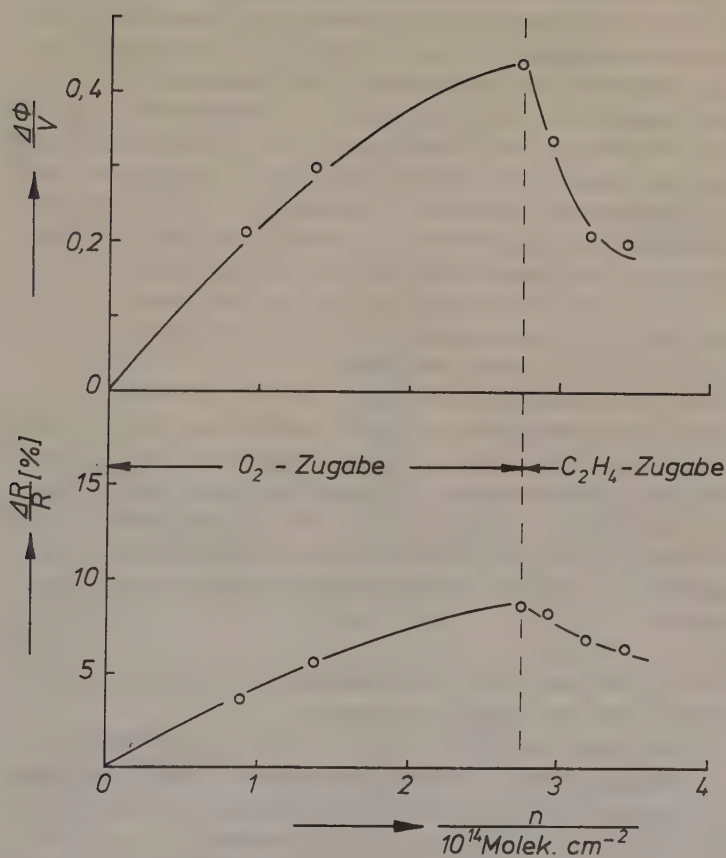


Abb. 59 Änderung von $\Delta\Phi$ und $\Delta R/R$ bei Adsorption von Sauerstoff an Silber und nachfolgender Wechselwirkung mit Ethylen bei 298 K (Silberfilm 16)

gaben die gesamte Gasphase ab (es treten dabei keine Änderungen auf) kann weiterer Sauerstoff adsorbiert werden und es sind erneut Änderungen bei Ethylenangebot meßbar. Um auch in diesem Fall Struktureinflüsse auszuschließen, wurde am gleichen Film die Adsorption einmal bei 77 K und nach Aufwärmen und Abpumpen bei 298 K untersucht. Die Änderungen von Austrittspotential und Widerstand zeigt Abb. 60. Die bei 298 K auftretende Austrittspotentialänderung ist wesentlich kleiner als bei 77 K. Zusätzlich ist eine längere Zeit bis zum Erreichen des Endwertes der Photoelektronenstromänderung notwendig, wie Abb. 61 verdeutlicht. In dieser Abbildung ist der zeitliche Verlauf des Photoelektronenstromes bei Zugabe von jeweils $0,95 \cdot 10^{14}$ C_2H_4 -Molekülen/cm² für 77. K und 298 K gezeichnet, die Unterschiede sind gravierend.

Bevor eine Diskussion des Verhaltens bei Raumtemperatur erfolgt, sollen in Abb. 62 und 63 noch einmal die Ergebnisse für alle untersuchten Systeme der Adsorption und Koadsorption zusammengestellt werden. Zusätzlich wurden darin auch Ergebnisse mit aufgenommen, die von Watanabe /33/ und Wittmann /34,35/ aus ellipsometrischen Messungen an unter gleichen Bedingungen hergestellten Silberfilmen gewonnen wurden.

Prinzipiell sind drei Möglichkeiten der O_2/C_2H_4 -Wechselwirkung mit dem Silber vorstellbar:

- 1) Adsorption des Ethylens wie bei 77 K direkt am Silber; dagegen spricht aber die ausgeprägte Abnahme von Widerstand und δA , die durch Ethylenadsorption, wie Abb. 62 zeigt, nicht hervorgerufen werden kann.
- 2) Adsorption des Ethylens an adsorbierten Sauerstoffatomen, wobei es zu einer Verringerung des effektiven Streuquerschnittes für die Leitungselektronen und damit des Widerstandes, aber ebenfalls nicht zu einer Abnahme von δA kommen kann.
- 3) Reaktion zwischen aus der Gasphase auftreffendem Ethylen und adsorbiertem Sauerstoff mit teilweiser Desorption der Reaktionsprodukte, was eine Reduzierung der Zahl der

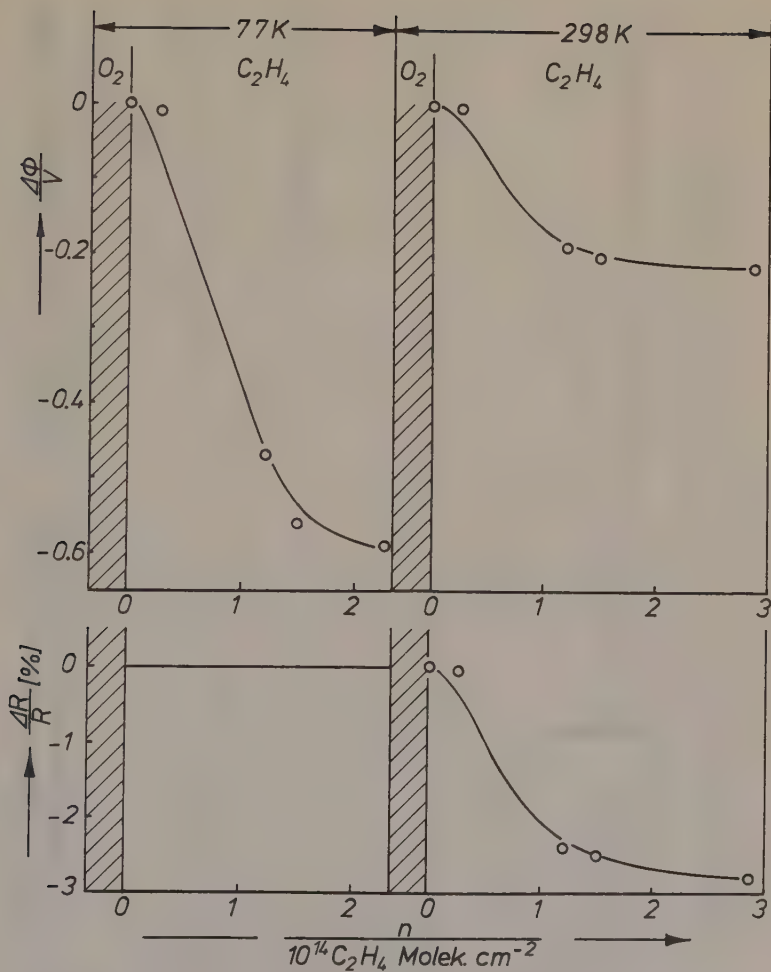


Abb. 60 Wechselwirkung von Ethylen bei 77 K und 298 K mit sauerstoffvorbelegtem Silberfilm (Film 21)

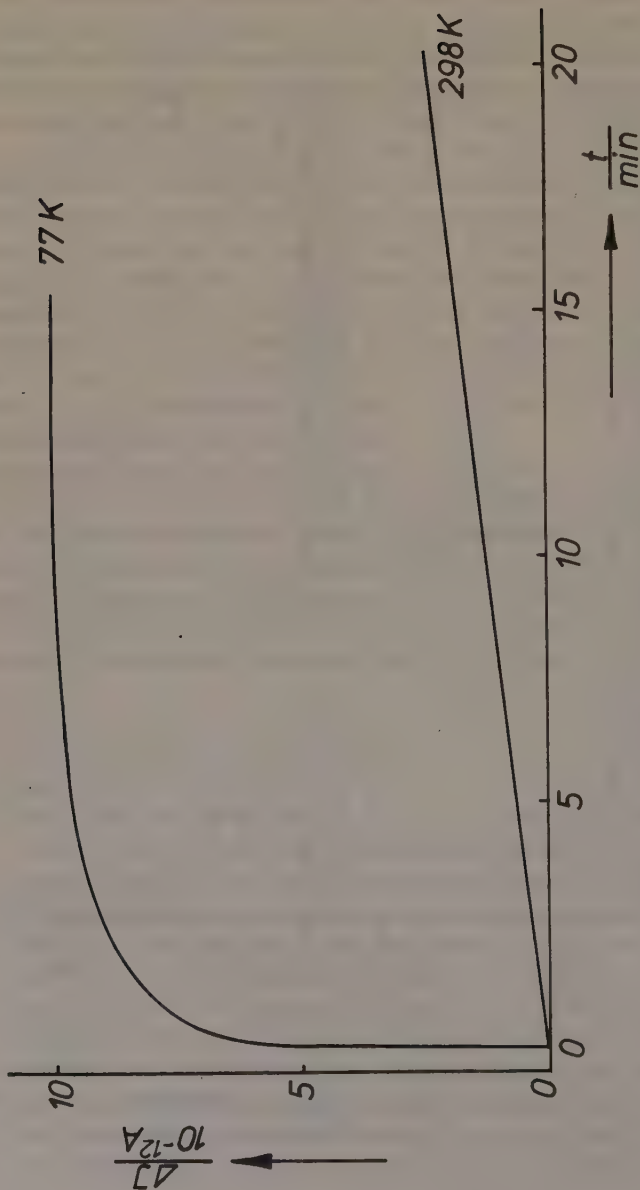


Abb. 61 Zeitliche Änderung des Photoelektronenstromes bei Ethylenzugabe auf einen mit sauerstoffvorbelegten Silberfilm bei 77 K und 298 K (Film 21)

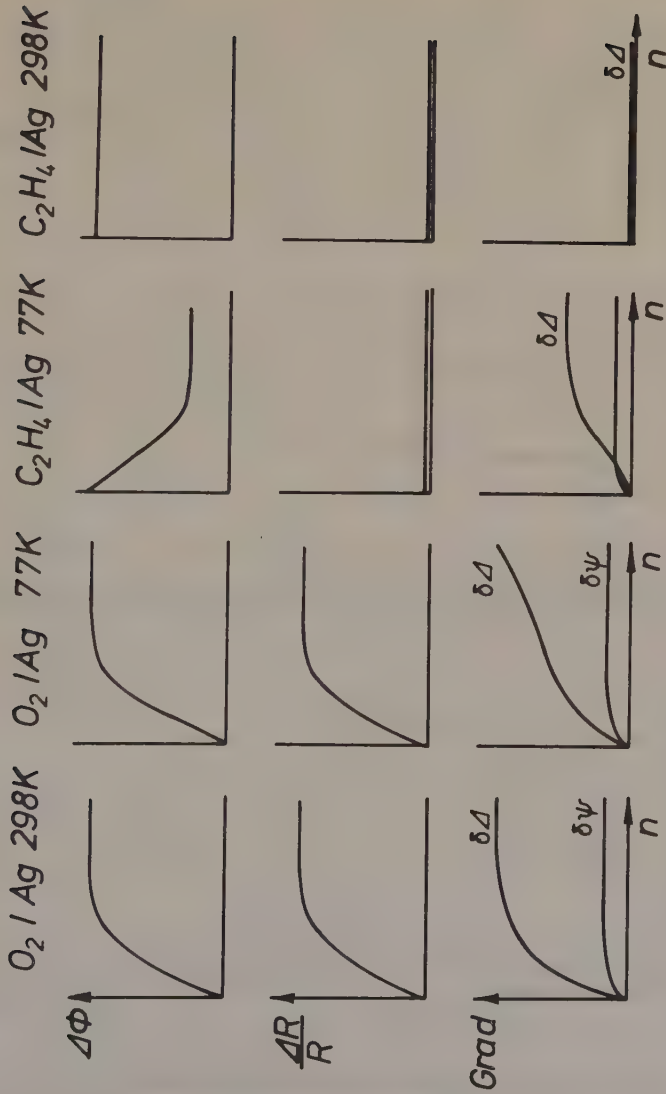


Abb. 62 Belegungsabhängigkeit von $\Delta\Phi$, $\Delta R/R$, $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bei der Adsorption von Sauerstoff und Ethylen an Silberfilmen

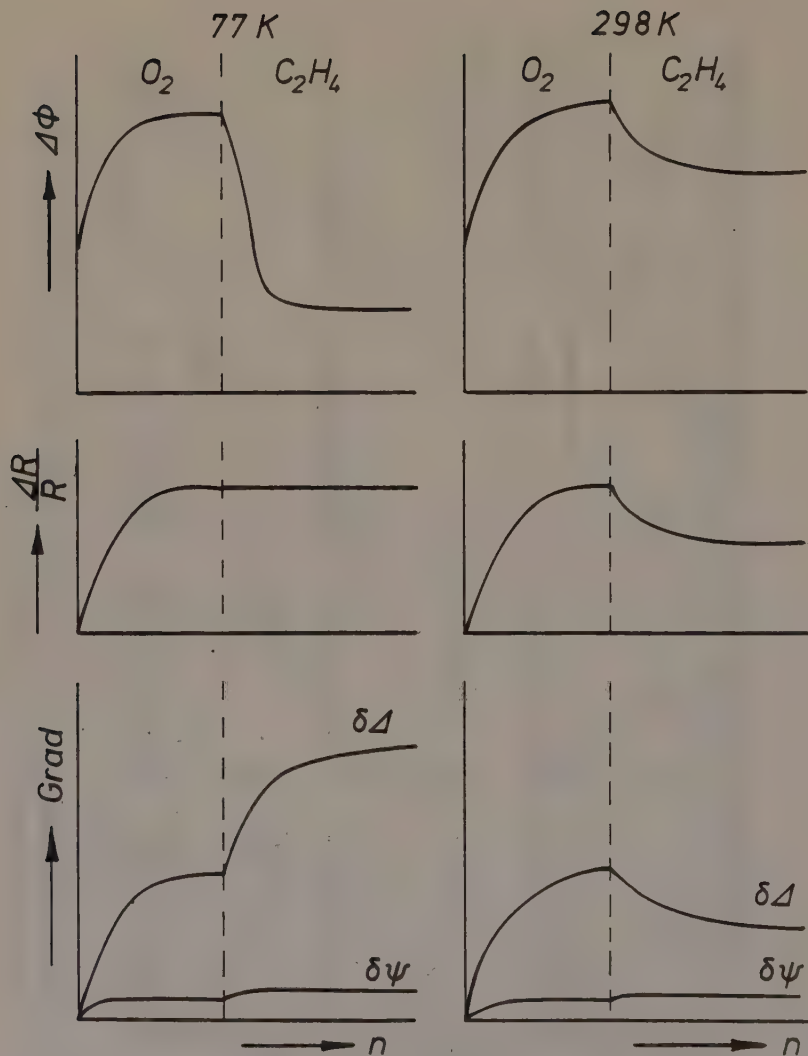
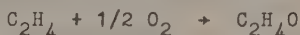


Abb. 63 Belegungsabhängigkeit von $\Delta\phi$, $\Delta R/R$, $\delta\Delta$ und $\delta\psi$ bei der Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen an Silberfilmen

adsorbierten Sauerstoffatome bedeutet und so mit einer Abnahme von $\Delta R/R$ und $\delta \Delta$ übereinstimmen würde.

Nur eine bereits bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion kann also die beobachtete Änderung der Meßgrößen mit der Belegung befriedigend erklären. Die Austrittspotentialerniedrigung rührt dann von einer Verringerung der Zahl der adsorbierten Sauerstoffatome her und nicht wie bei tiefer Temperatur von einem Elektronentransfer vom adsorbierten Ethylen zum Silber.

Da die Adsorption des Ethylens am Silber bei Raumtemperatur offensichtlich keine Rolle spielt, sollte die Reaktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus ablaufen. Zusätzliche Hinweise auf die Reaktion sollte die Analyse der Gasphase liefern, da die Ethylenoxidation nach



entweder zu Ethylenoxid oder zu Kohlendioxid und Wasser führt. Aus den nach Abschluß der Ethylenzugaben aufgenommenen Massenspektren können jedoch keine eindeutigen diesbezüglichen Aussagen erhalten werden, und zwar aus folgenden Gründen:

- 1) Ethylenoxid und Kohlendioxid liefern beide einen Peak mit der Masse 44, können also nur durch die unterschiedlichen Fragmentierungsmuster getrennt werden.
- 2) Die Zersetzung des Ethylens an der glühenden Kathode liefert sehr intensive Peaks der Masse 2, 12, 16 und 28, womit eine störungsfreie Analyse der Reaktionspartner nicht mehr möglich ist.
- 3) Der große Abstand zwischen Meßzelle, also dem Ort, an dem die Reaktion abläuft, und dem Massenspektrometer wirkt sich nachteilig aus, so daß wegen der sehr kleinen Konzentrationen die Reaktionsprodukte nicht mehr nachweisbar sind.
- 4) Ein gewisser Anteil von Wasser und Kohlendioxid ist immer im Restgas vorhanden.

Um das Reaktionsverhalten von Ethylen an mit sauerstoffbelegten Silberfilmen zu untersuchen ist es daher wünschenswert, zu höheren Temperaturen (z.B. die bei der technischen Ethylenoxidation verwendeten 550 K /11/) und eventuell höheren Gasdrücken überzugehen, um Reaktionsgeschwindigkeit und Produktkonzentration deutlich zu vergrößern.

5.5.3. Untersuchungen bei höherer Temperatur

Da sich die photoelektrische Austrittspotentialbestimmung bei höheren Gasdrücken ($> 10^{-3}$ mbar) nicht anwenden läßt, soll hier nur eine Erhöhung der Temperatur diskutiert werden. Dabei ist als zusätzliche Komplikation die bei höherer Temperatur (> 350 K) eintretende Koagulation der Filme zu beachten. Sie führt zu einem Aufreißen der Filme, wodurch die photoelektrische Messung beeinträchtigt wird /37/. Daher war es notwendig, zunächst nach einem anderen Substrat zu suchen, das die folgenden Voraussetzungen erfüllt:

- 1) Es darf keine Koagulation der Silberfilme stattfinden oder, wenn diese eintritt, müssen die einzelnen Filmbereiche durch das Substrat kontaktiert sein.
- 2) Das Substrat muß ein sehr hohes Austrittspotential besitzen, damit der vom Silber herrührende Photoelektronenstrom nicht beeinflusst wird.
- 3) Das Ablösen des Silberfilms muß ohne gleichzeitiges Angreifen am Substrat erfolgen können.
- 4) Es darf keine katalysierende Wirkung für die Ethylenoxidation besitzen.
- 5) Es darf bei den angewandten Temperaturen nicht mit dem Silber legieren.

Als geeignetes Material, das den genannten Anforderungen entsprechen sollte, wurde ein Goldblech als Filmträger ausgewählt (vgl. Abschnitt 5.6.) und dafür die in 2.2.3.

beschriebene Meßzelle IV konstruiert.

Die bei Raumtemperatur damit durchgeführten Messungen ergaben für die Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen ein den in der Kugelzelle durchgeführten Experimenten entsprechendes Verhalten.

Bei höherer Temperatur (bereits ab etwa 400 K) traten starke Störungen ein. So zeigte sich, daß die Photoströme nach Einstellen einer bestimmten Temperatur sehr niedrige Werte annahmen, hervorgerufen eventuell durch Koagulation der Filme und damit sehr kleiner effektiver Flächen, die zur Photoemission beitragen, eventuell durch Adsorption von bei höherer Temperatur aus dem Goldblech entweichendem Sauerstoff, oder durch eine doch merkliche Legierungsbildung /185/. Welcher dieser Effekte überwiegt, sollen für die nächste Zukunft geplante Augerelektronen-Spektroskopie-Messungen klären.

Zusätzlich kann hier das Eindringen des Sauerstoffs in das Silber (nach Backx /139/ bildet sich ab etwa 373 K sogenannter 'subsurface-Sauerstoff') das Austrittspotential noch wesentlich stärker erniedrigen, so daß die Photoströme nicht mehr nachweisbar sind.

Es hat sich also gezeigt, daß auch das verwendete Goldsubstrat für die Untersuchungen bei höherer Temperatur ungeeignet ist und sich aus den damit durchgeführten Messungen keine weiteren Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten ergaben.

5.5.4. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Ethylenoxidation und Literaturvergleich

In der Literatur finden sich mehrfach Hinweise auf eine bereits bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion zwischen am Silber adsorbiertem Sauerstoff und Ethylen. So konnte von Haul et al. /131,132/ aus der Intensitätsabnahme des O_2^- -ESR-Signals gezeigt werden, daß Ethylen bei Raumtem-

peratur und einem Druck von 10^{-7} mbar mit dem an Silberzeolithen adsorbierten molekularen Sauerstoff reagiert. Die Verkleinerung des Silbersignals wurde auf die Adsorption des bei der Reaktion entstehenden Wassers zurückgeführt. Außerdem wurde von Fischer /135/ und Hoge /41,134/ darauf hingewiesen, daß bei niedrigen Partialdrücken ($< 10^{-2}$ mbar) nur die totale Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser abläuft, unabhängig von der Zusammensetzung der Gasphase.

Aus UPS und TPRS[†]-Untersuchungen schließen Wachs et al. /21/ auf die Bildung von Oberflächenhydroxiden und Kohlenstoff bereits bei Temperaturen von 175 K. Bei etwa 235 K kommt es zur Desorption von gebildetem Wasser und oberhalb 400 K zur Desorption des Kohlendioxids. Partiiell oxidierte Kohlenwasserstoffe konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Von Rovida /15/ wurde die Äthylen-Sauerstoff-Wechselwirkung bei niedrigen Drücken an Ag(110)-Einkristallen untersucht. Bei Temperaturen kleiner 373 K nimmt, wie die Auswertung der LEED-Strukturen ergab, die Sauerstoffbelegung langsam ab, und es ließ sich bei 450 K die Desorption von Kohlendioxid nachweisen. Die Autoren geben für 370 K eine Reaktionswahrscheinlichkeit des Ethylens mit adsorbiertem Sauerstoff von $1 \cdot 10^{-3}$ an, die bei Raumtemperatur noch wesentlich niedriger ist. Das konnte auch von Barteau und Madix /186/ bestätigt werden. Die von Backx /4,187/ durchgeführten temperaturprogrammierten Reaktionsexperimente ließen erkennen, daß das Äthylen auch bei niedrigeren Temperaturen oxidiert wird. Zur Bildung von Äthylenoxid kommt es jedoch erst, wenn neben an der Oberfläche adsorbiertem atomaren Sauerstoff gleichzeitig 'subsurface-Sauerstoff' vorhanden ist. Dazu muß aber die Sauerstoffadsorption bei höheren Temperaturen erfolgen, um die Diffusion in das Silber zu ermöglichen.

Dieser kurze Überblick zeigt, daß auch bei den niedrigen, in dieser Arbeit verwendeten Äthylendrücken eine Reaktion mit

[†]TPRS = Temperature programmed reaction spectroscopy

atomar adsorbiertem Sauerstoff an den Silberfilmen sehr wahrscheinlich ist. Dabei wird es aber nicht zur Bildung von Ethylenoxid kommen, sondern das Ethylen wird vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Eine Adsorption der Reaktionsprodukte am Silber ist dabei nicht auszuschließen.

Aus den genannten Gründen sind Rückschlüsse auf den Mechanismus der partiellen Ethylenoxidation aus den durchgeführten Experimenten nicht möglich.

5.6. Untersuchungen an Goldfilmen

Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens von Sauerstoff und Ethylen an aufgedampften Goldfilmen erschien aus drei Gründen interessant. Einmal wurde, wie in Abschnitt 5.5.3. beschrieben, ein Goldblech als Substrat verwendet. Daher sollte der Einfluß von Gold auf die Adsorption der beiden reinen Gase überprüft werden. Zum anderen wird von Woodward /188/ diskutiert, daß Gold eine Aktivität von etwa 20 % hinsichtlich der Ethylenoxidation zeigt, was ebenfalls für die in 5.5.3. angestellten Betrachtungen wichtig wäre. Drittens hat Gold praktisch die gleiche Gitterkonstante wie Silber, so daß bei unterschiedlichem Adsorptionsverhalten geometrische Effekte weitgehend auszuschließen sind.

5.6.1. Reine Goldfilme

In Tab. 13 sind die untersuchten, auf Glas bei Raumtemperatur aufgedampften Goldfilme zusammengestellt. Eine Temperatur bei höheren Temperaturen fand wie im Fall des Silbers nicht statt. Die erhaltenen Werte für die spezifischen Widerstände der reinen Filme liegen, ähnlich wie die der Silberfilme, etwas höher als die von Rudolf /74/ ermittelten.

Film-Nr.	d/nm	$\rho/\mu\Omega\text{cm}$	ϕ/V	Adsorption	T_{ads}/K
1	21	9,47	-	O_2	298, 77
2	18	16,1	-	C_2H_4	298, 77
3	21	8,38	5,3*	$\text{C}_2\text{H}_4, \text{O}_2$	77

* Berechnet aus Adsorptionsmessungen (vgl. Text)

Tab. 13 Untersuchungen an aufgedampften Goldfilmen

Bei der Bestimmung des Austrittspotentials trat das Problem auf, daß die zur Verfügung stehende Quecksilberlampe nur Licht einer Energie von maximal 5,395 eV liefert. Diese Linie ist aber intensitätsmäßig sehr schwach, so daß sich bei den aufgedampften unbelegten Goldfilmen wegen des hohen Austrittspotentials keine Photoströme nachweisen ließen. Eine Bestimmung des Austrittspotentials war daher nicht möglich.

Einen Überblick über aus der Literatur entnommene Werte gibt Tab. 14. Austrittspotentiale unter 5,0 V wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, da wie eine Untersuchung von Huber /189/ zeigte, diese Werte durch Adsorption von Quecksilber aus den verwendeten Diffusionspumpen erniedrigt waren. Die auf Glas bei ähnlichen Bedingungen aufgedampften Filme zeigen Werte oberhalb 5,2 V und sind daher einer Bestimmung mit der verwendeten Meßanordnung nicht zugänglich.

5.6.2. Adsorption von Sauerstoff und Ethylen an Goldfilmen

Wegen des hohen Austrittspotentials der reinen Goldfilme kann nur die Adsorption von Teilchen, die das Austrittspotential erniedrigen einen meßbaren Photostrom bewirken.

System	Struktur	ϕ/V	Methode	Autor	Zitat
Au/Glas	Film	5,24	AT=TT=78 K, photoel.	Kramp	46
Au/Glas	Film	5,36	AT=78 K, TT=293 K, photoel.	Kramp	46
Au/Glas	Film	5,40	AT=78 K, TT=350 K, photoel.	Kramp	46
Au/Glas	Film	5,06	AT=TT=78 K, photoel.	Nieuwenhuys	84
Au/Glas	Film	5,28	AT=78 K, TT=293 K, photoel.	Nieuwenhuys	84
Au	polykr.	5,10	photoel.	Eastman	85
Au/Glas	Film	5,30	AT=323 K, photoel.	Sachtler	190
Au/Glas	Film	5,22	CPD	Huber	189
Au/Glas	Film	5,45	AT=373 K, FERP	Holscher	191
Au(100)	Einkristall	5,47	CPD	Michaelson	55, 192
Au(110)	Einkristall	5,37	CPD	Michaelson	55, 192
Au(111)	Einkristall	5,31	CPD	Michaelson	55, 192

Tab. 14 Austrittspotentiale reiner Goldoberflächen

Aus den Untersuchungen am Silber und den in Abschnitt 5.4. angestellten Überlegungen ist das für den Sauerstoff nicht zu erwarten und wurde auch nicht festgestellt. Während jedoch die Sauerstoffadsorption am Silber zu einer starken Zunahme des Widerstandes führt, war bei Adsorption an Goldfilmen bei 298 K keine Änderung, bei 77 K nur eine äußerst geringe Zunahme meßbar, d.h. daß bei diesen Bedingungen kein Sauerstoff adsorbiert wird. Von den meisten Autoren /193-197/, die die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Goldoberflächen untersucht haben, wird angegeben, daß erst oberhalb 373 K mit einer merklichen Adsorption zu rechnen ist.

Wird dagegen Ethylen bei 77 K zugegeben, so zeigt sich, daß der Photostrom deutlich ansteigt. In Abb. 64 sind die gemessenen Austrittspotentiale in Abhängigkeit von der Ethylenbelegung eingetragen.

Um Austrittspotentiale reiner Filme, die außerhalb des Meßbereiches liegen abzuschätzen, wurde von Suhrmann und Wedler /76/ z.B. bei der Adsorption von Benzol an Palladium eine lineare Extrapolation auf die Belegung $n = 0$ vorgenommen. Obwohl bei der hier durchgeführten Adsorption von Ethylen an Gold nur wenige Meßpunkte ermittelt wurden, liefert dieses Verfahren einen Wert von etwa 5,3 V für den reinen Film, der gut mit den Literaturdaten in Tab. 14 übereinstimmt.

Damit würde die Ethylenadsorption eine maximale Austrittspotentialerniedrigung von fast 1,0 V bewirken. Eine Widerstandsänderung trat in diesem Fall jedoch ähnlich wie beim Silber nicht auf. Bei Raumtemperatur zeigten sich weder im Photostrom noch im Widerstand bei Ethylenzugabe Veränderungen.

Interessant war ähnlich wie im Fall des Silbers die Koadsorption von Sauerstoff und Ethylen zu untersuchen. Sauerstoffzugabe bei 77 K auf einen mit Ethylen vorbelegten Goldfilm ergab aber weder eine Austrittspotential- noch eine Widerstandsänderung. Eine Untersuchung bei Raumtempe-

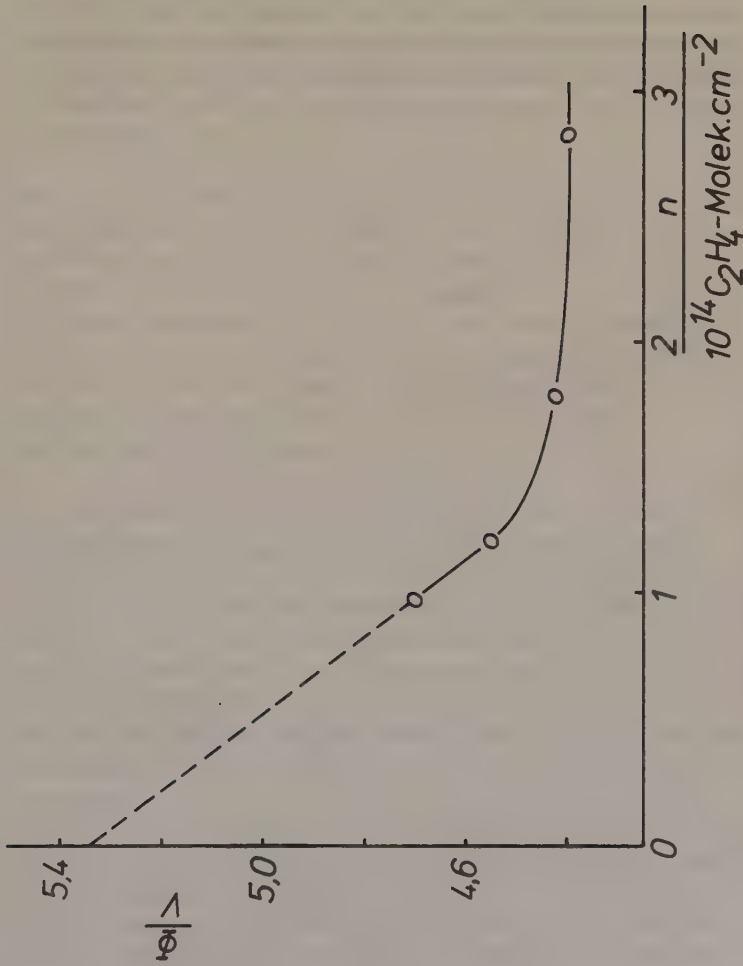


Abb. 64 Austrittspotentialänderung bei Adsorption von Ethylen an Gold bei 77 K (Goldfilm 3)

ratur konnte wegen des beschriebenen Adsorptionsverhaltens der beiden Gase nicht durchgeführt werden.

Abschließend läßt sich sagen, daß bei 77 K und bei Raumtemperatur Ethylen am Goldfilm ein vergleichbares Adsorptionsverhalten zeigt wie am Silber, die Sauerstoffwechselwirkung jedoch wesentlich schwächer ist. Bei 77 K ließ sich keine Wechselwirkung der beiden Gase untereinander an den Goldfilmen nachweisen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden einmal die unbelegten, im UHV aufgedampften Silberfilme, zum anderen die Adsorption von Sauerstoff und Ethylen, sowie die Wechselwirkung von Ethylen mit Silberfilmen, die mit Sauerstoff vorbelegt waren, photoelektrisch untersucht. Zusätzlich wurden bei der Deutung der Ergebnisse Widerstandsmessungen berücksichtigt. Die Messungen wurden sowohl bei 77 K als auch bei Raumtemperatur ausgeführt.

Die Austrittspotentiale der unbelegten Silberfilme liegen im Bereich von 4,27 bis 4,46 V. Die auftretende Streuung der Meßwerte wird unter Anwendung des Modells von Smoluchowski auf die unterschiedlich ausgeprägte Oberflächenrauigkeit zurückgeführt. Diese konnte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen direkt nachgewiesen werden. Zusätzlich ergaben sich dabei wichtige Hinweise auf Orientierung und Größenverteilung der Kristallite in den polykristallinen Silberfilmen.

Die Adsorption von Sauerstoff ergab eine Zunahme von Austrittspotential ($\Delta\phi_{\max} = 0,45$ bis $0,65$ V) und Widerstand ($\Delta R/R_{\max} = 0,06$ bis $0,11$). Die Streuung der Meßwerte auf Grund struktureller Besonderheiten der Silberfilme war dabei größer als der Temperatureinfluß. Andererseits läßt sich aus den unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten und dem Desorptionsverhalten bei 77 K und Raumtemperatur auf eine Adsorption von molekularem Sauerstoff bei tiefer und auf eine dissoziativ ablaufende Adsorption bei höherer Temperatur schließen.

Im Gegensatz zum Verhalten des Sauerstoffs nahm das Austrittspotential bei Ethylenadsorption bei 77 K ab ($\Delta\phi_{\max} = 0,33$ bis $0,39$ V), und es zeigte sich eine minimale Widerstandserhöhung. Bei Raumtemperatur wurden nur äußerst kleine Ethylenmengen adsorbiert.

Die Belegungsabhängigkeit der Austrittspotentialänderung in beiden Systemen wird mit verschiedenen Modellen diskutiert. Dabei ergibt sich mit dem Modell nach MacDonald und Barlow nach geeigneter Modifizierung die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Für die adsorbierten Molekeln werden damit Polarisierbarkeiten berechnet, die denen der Gasphase weitgehend entsprechen.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Adsorptionssysteme wird an Hand von Molekülorbital-Diagrammen diskutiert. Dabei zeigt sich, daß bei Sauerstoff eine sehr starke Rückbindung von Metall-Elektronen die Austrittspotentialerhöhung bewirkt, im Gegensatz dazu bei Ethylen aber ein Elektronentransfer zum Metall stattfindet.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Ethylen mit den sauerstoffvorbelegten Silberfilmen ergab bei 77 K und Raumtemperatur ein unterschiedliches Verhalten. Bei 77 K wird das Ethylen zusätzlich zum Sauerstoff am Silber adsorbiert. Es treten dabei stärkere Effekte auf als am reinen Silber, die mit der Adsorption des Ethylens an durch die Sauerstoffvorbelegung induzierten positiven Ladungszentren an der Oberfläche erklärt werden können. Bei Raumtemperatur läuft dagegen eine Reaktion zwischen adsorbierten Sauerstoffatomen und aus der Gasphase angreifendem Ethylen ab, die aber nicht zur Bildung von Ethylenoxid führt.

Die weiterhin durchgeführten Messungen an aufgedampften Goldfilmen ergaben, das Sauerstoff bei Raumtemperatur in deutlichem Gegensatz zum Verhalten an Silberfilmen nicht adsorbiert und auch eine Wechselwirkung von Ethylen und Sauerstoff nicht festgestellt wurde. Das Austrittspotential der reinen Goldfilme liegt bei 5,3 V, die Ethylenadsorption bei 77 K führt zu einer Abnahme des Austrittspotentials um etwa 1 V.

Lebenslauf

Ernst Wilhelm Schmiedl

27. März 1952	geboren in Kemnath als Sohn des Porzellanmalers Ernst Schmiedl und seiner Ehefrau Franziska, geb. Sollfrank
1958 - 1962	Volksschule, Rehau
1962 - 1965	Oberrealschule, Selb
1965 - 1968	Realschule, Rehau
1968 - 1972	Schillergymnasium, Hof
1972 - 1973	Grundwehrdienst
November 1973	Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
März 1977	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Dezember 1979	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
Mai 1980	Eheschließung
August 1980	Abschluß der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
September 1980	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Wißmann
seit September 1980	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

